



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

TISK UP-KONVERZNÍCH ZNAČEK

PRINTING OF UP-CONVERSION MARKS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Viktória Azariová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1359/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Viktória Azariová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

Název diplomové práce:

Tisk up–konverzních značek

Zadání diplomové práce:

1. Připravte literární rešerši o up–konverzních materiálech.
2. Připravte testovací formulace pro sítotisk a tamponový tisk.
3. Prostudujte možnosti hodnocení intenzity fluorescence z tištěných ploch.
4. Optimalizujte koncentraci up–konverzních pigmentů v různých tiskových formulacích.
5. Připravte tištěné značky sítotiskem a tamponovým tiskem.
6. Výsledky diskutujte.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Viktória Azariová
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberala prípravou a tlačou upkonverzných značiek, ktoré boli tlačené dvoma tlačovými technikami, a to sieťotlačovou a tampónovou technikou. Značky boli určené k vizualizácii iného chemického kódu identifikovateľného prístrojovou technikou. Bol študovaný vplyv zložiek chemického kódu na intenzitu fluorescencie upkonverzných značiek a taktiež vplyv jednotlivých komponentov na tlačiteľnosť a udržateľnosť v tlači. Upkonverzný pigment bol excitovaný pomocou NIR lasera.

ABSTRACT

The subject of this these is a preparation and printing of upconversion marks that have been printed by two printing techniques, namely screen printing and pad printing. The marks were designed to visualize another chemical code identifiable by instrumentation. The impact of chemical code components on the fluorescence intensity of upconversion marks and the impact of individual components on printability and print sustainability were studied. The upconversion pigment was excited by NIR laser.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

upkonverzia, upkonverzné častice, sieťotlač, tampónová tlač, fluorescencia

KEY WORDS

upconversion, upconversion nanoparticles, screen printing, pad printing, luminescence

AZARIOVÁ, Viktória. *Tisk up-konverzních značek*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116148>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne, a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Pod'akovanie

V prvom rade sa chcem poďakovať vedúcemu diplomovej práce pánovi prof. Ing. Michalovi Veselému, CSc. za jeho ochotu, trpezlivosť, odborné rady a pripomienky, vďaka ktorým vznikla táto práca. Ďalej by som rada poďakovala mojej rodine a priateľovi za ich porozumenie a podporu pri tvorbe diplomovej práce, ako aj počas celého štúdia. V neposlednom rade moje poďakovanie patrí celému kolektívu z laboratória 3078 za ich cenné rady a pomoc.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Upkonverzia	8
2.1.1	Kooperatívna upkonverzia	10
2.1.2	Lavína fotónov	11
2.2	Lantanoidmi dopované upkonverzné nanočastice.....	12
2.2.1	Syntéza lantanoidmi dopovaných UCNP	15
2.2.2	Charakterizácia lantanoidových iónov	16
2.2.3	Povrchová úprava Ln-dopovaných UCNP	20
2.2.4	Aplikácie UCNP.....	22
2.3	Materialová tlač.....	27
2.3.1	Sieťotlač	28
2.3.2	Tampónová tlač	30
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	32
3.1	Chemikálie, zariadenia a software.....	32
3.1.1	Chemikálie	32
3.1.2	Zariadenia.....	32
3.1.3	Software	32
3.2	Sieťotlačová technika tlače	33
3.2.1	Príprava vzoriek	34
3.2.2	Tlač vzoriek.....	34
3.2.3	Experimenty	35
3.3	Tampónová technika tlače.....	35
3.3.1	Príprava vzoriek	36
3.3.2	Tlač vzoriek.....	36
3.3.3	Charakteristika kliše a ESS	37
3.3.4	Experimenty	38
3.4	Meranie v programe OceanView	39
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	42
4.1	Sieťotlač	42

4.1.1	Škála UCP	42
4.1.2	Vizuálny test.....	42
4.1.3	Opakovaná tlač UCP	43
4.1.4	Porovnanie lakov	44
4.1.5	Vrstvenie	45
4.1.6	Lesk roztokov polymérov.....	45
4.1.7	Škála lantanoidov	48
4.2	Tampónová technika tlače.....	49
4.2.1	Klišé a množstvo dvanololu PM.....	49
4.2.2	Polohy tampónu.....	50
4.2.3	Roztok polyméru F.....	51
4.2.4	Zmatnenie vzoriek.....	52
4.2.5	Porovnanie klišé a prestoja pri tlači	52
4.2.6	Zmes UCNP s ESS	54
5	ZÁVER	57
6	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	58
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	61

1 ÚVOD

Falšovanie dokumentov a peňazí je veľmi populárne a každoročne vládu a súkromný priemysel stojí miliardy dolárov kvôli strate hodnoty v mene. Vďaka tomuto problému je v dnešnej dobe populárna ochrana cenných archívnych dokumentov a peňazí a vytváranie nových, ťažko reprodukovateľných značení.

Archívne dokumenty sú značené vo väčšine prípadov pomocou otlačku klasického kovového alebo samofarbiaceho razítka s definovanými údajmi, napríklad názov inštitúcie, názov archívneho fondu a pod. Týmto spôsobom bývajú značené vybrané dokumenty z konkrétnych fondov, no nie sú ním značené všetky listiny. Toto značenie má niekoľko nevýhod, ako napríklad viditeľnosť značiek, zníženie estetickej hodnoty dokumentu, či ľahká reprodukovateľnosť.

Je potrebné vytvoriť ochrannú značku, ktorá by pomohla identifikovať pravosť dokumentu, bola čo najmenej viditeľná voľným okom, niesla základné zakódované prvky, na základe ktorých by bolo možné po nájdení odcudzených dokumentov ľahko zaradiť odkiaľ boli dané dokumenty odcudzené.

Jednými z unikátnych značiek, ktoré je takmer nemožné falšovať sú čiarové kódy, ktoré slúžia ako "otlačok prsta". Používajú sa na identifikáciu objektov a obsahujú rôzne nanočastice, ktoré slúžia na overenie pravosti pomocou lacných čítačiek a detektorov.

Na tieto špeciálne značky sa vo veľkej miere používajú upkonverzné nanočastice, ktoré je takmer nemožné replikovať a na identifikáciu sa používajú NIR lasere. Tieto značky môžu byť viditeľné alebo neviditeľné voľným okom. Každá častica je jednoznačne zakódovaná pre jednu aplikáciu, čo poskytuje pozitívnu a bezchybnú identifikáciu. Tieto upkonverzné pigmenty boli použité aj pri ochrane bankoviek.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Upkonverzia

Ióny s viacnásobnou energetickou úrovňou môžu postupne absorbovať dva alebo viac fotónov s nízkou energiou, čo je sprevádzané prechodmi od základného stavu do určitého prechodného vzbudeného stavu, ďalej rovnomerne do vyššieho excitovaného stavu a nakoniec dochádza k luminiscencii fotónu s vyššou energiou. Tento proces sa nazýva upkonverzia a vyznačuje sa multifotónovou absorpciou a anti-Stokesovou emisiou. Stredná energetická úroveň pri upkonverzii je reálna na rozdiel od simultánnej multifotónovej absorpcii, ktorá je virtuálna.[1]

Mechanizmus upkonverzie bol navrhnutý N. Bloembergom, neskôr nazývaný absorpcia excitovaného stavu (ESA) alebo superexcitácia, čo je proces absorpcie dvoch fotónov medzi troma energetickými hladinami. Fotón s energiou $h\nu_1$ je absorbovaný iónom zabudovaným do kryštálovej matrice, čo podporí elektronický prechod zo základného stavu (E_1) na strednú metastabilnú hladinu (E_2). Následne excitovaný elektrón z E_2 môže prejsť späť na E_1 a zároveň aj absorbovať fotón s energiou $h\nu_2$ a dosiahnuť tak ešte vyššiu hladinu E_3 . Ak tento superexcitovaný elektrón spadne späť do E_1 , energia môže byť uvoľnená radiačným spôsobom, čím sa získa emitovaný fotón s energiou $h\nu_3$, kde ν_3 je väčšia ako ν_1 a ν_2 [1,2]

Aj keď samotný mechanizmus je jednoduchý, upkonverzia z ESA nie je ľahko pozorovateľná, pretože druhý fotón musí byť zachytený elektrónom, ktorý sa nachádza na metastabilnej hladine (E_2), kde je populácia zvyčajne dosť nízka.[1].

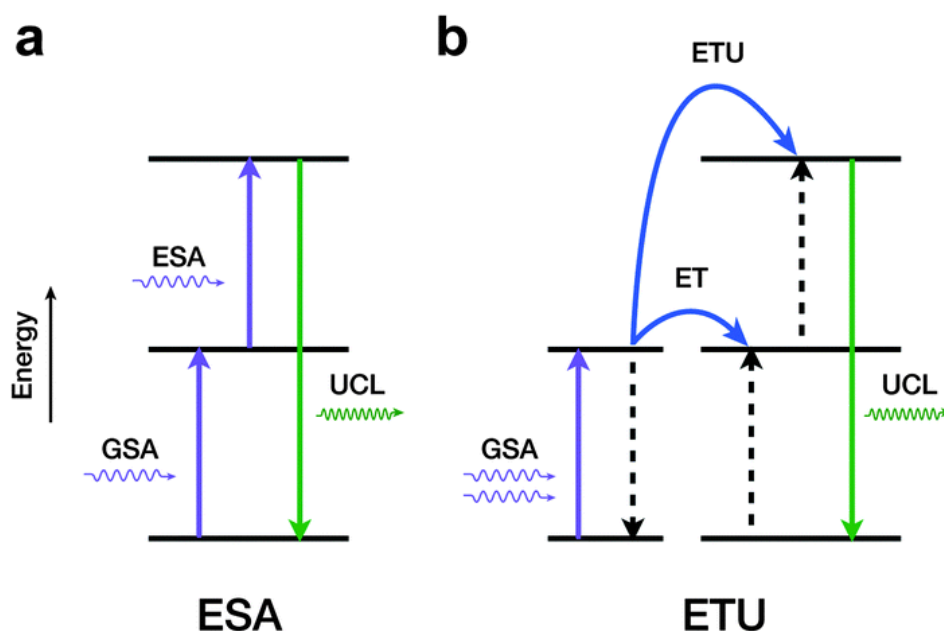
Faktory ovplyvňujúce populáciu v metastabilnom excitovanom stave:

- zdroj excitácie,
- životnosť metastabilného stavu,
- absorpčný prierez iónu.

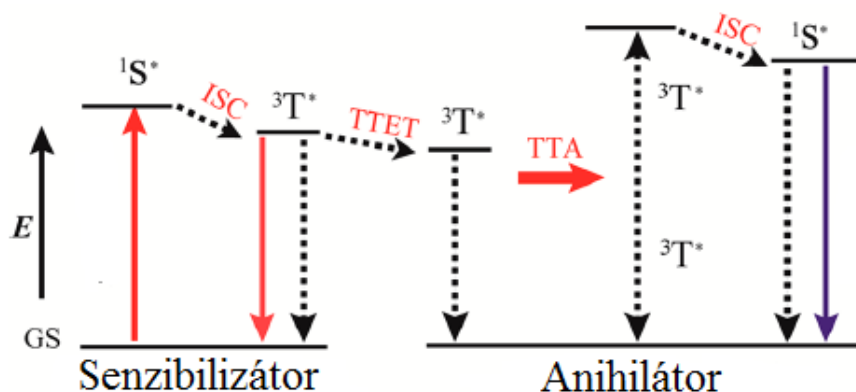
Na excitáciu sa ako zdroj energie vo väčšine prípadov používajú lasere, ktoré majú budiace žiarenie v NIR. Zvyčajne laser vyžaruje budiace žiarenie pri vlnovej dĺžke 980 nm a k emisii dochádza vo viditeľnej oblasti spektra, a to buď v červenej, zelenej alebo modrej oblasti spektra. Ako luminiscenčné centrá pre ich bohatú metastabilnú energiu a dlhú životnosť excitovaného stavu sa vo veľkej miere využívajú ióny vzácnych zemín. Absorpčný prierez pre každú konkrétnu časť iónu môže byť efektívne rozšírený o proces prenosu energie z iných iónov, nazývaný ako upkonverzia prenosu energie (ETU), čo je ďalším zo základných a dôležitých mechanizmov ESA [1,3,4].

Typický proces ETU zahŕňa energiu prenosu medzi dvoma iónmi, a to tzv. senzibilizátorom a aktivátorom. Ak predpokladáme, že ν_1 sa približne rovná ν_2 , po excitácii senzibilizátora môže byť energia prenesená na aktivátor, ktorý podporuje elektronový prechod z hladiny E_1 do E_2 (ak je aktivátor v základnom stave) alebo z E_2 do E_3 (ak je aktivátor v prechodnom stave), pričom senzibilizátor je uvoľnený do základného stavu. Senzibilizátory pomáhajú zachytiť fotóny a podporujú prechody elektrónov aktivátora do superexcitovaných stavov (E_3). Proces prenosu energie je nezávislý na excitačnej sile a môže byť veľmi účinný pri optimalizácii podmienok [1,3,4].

Ďalším z procesov je triplet–tripletová anihilácia (TTA). V tomto upkonverznom procese sú molekuly na báze chloroforov s ich tripletovými stavmi ako prechodnými excitovanými stavmi. Senzibilizátor je excitovaný na svoj singletový excitovaný stav $^1S^*$ pri dlhých vlnových dĺžkach, po ktorom nasleduje intersystémový prechod na dosiahnutie tripletového stavu $^3T^*$. Senzibilizátor ďalej prenáša svoju tripletovú energiu do anihilátora (triplet–tripletový prenos energie, TTET) a senzibilizátor sa vracia do základného stavu. Tento proces sa opakuje za vzniku veľkého množstva tripletových anihilátorov s dlhou životnosťou. Nakoniec sa anihilátor zo vzбудeného stavu vracia do základného stavu cez radiačný proces transformácie. Tento proces vedie ku upkonverznej emisii a anihilátoru je tiež označovaný ako emitor [5].



Obr. 1 Vybrané schématické znázornenie anti–Stokesových procesov pre upkonverznú luminiscenciu (UCL). (a) Absorpcia excitovaného stavu (ESA) po absorpcii základného stavu (GSA), (b) Upkonverzia prenosu energie (ETU) po prenose energie (ET) [4]



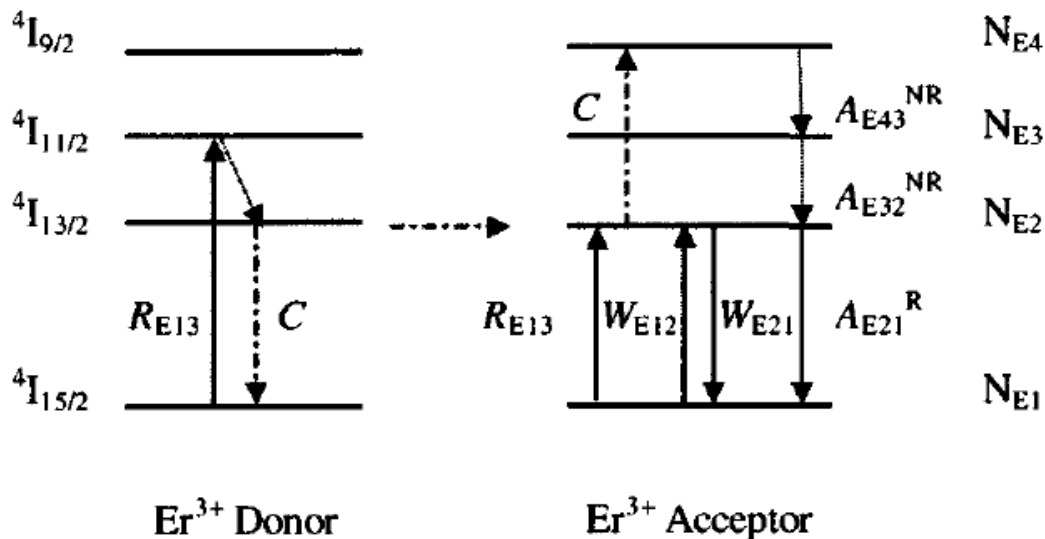
Obr. 2 Schématické znázornenie TTA procesu medzi tripletovými stavmi senzibilizátoru a anihilátoru [5]

Ďalšie mechanizmy upkonverzie:

- kooperatívna upkonverzia,
- lavína fotónov.

2.1.1 Kooperatívna upkonverzia

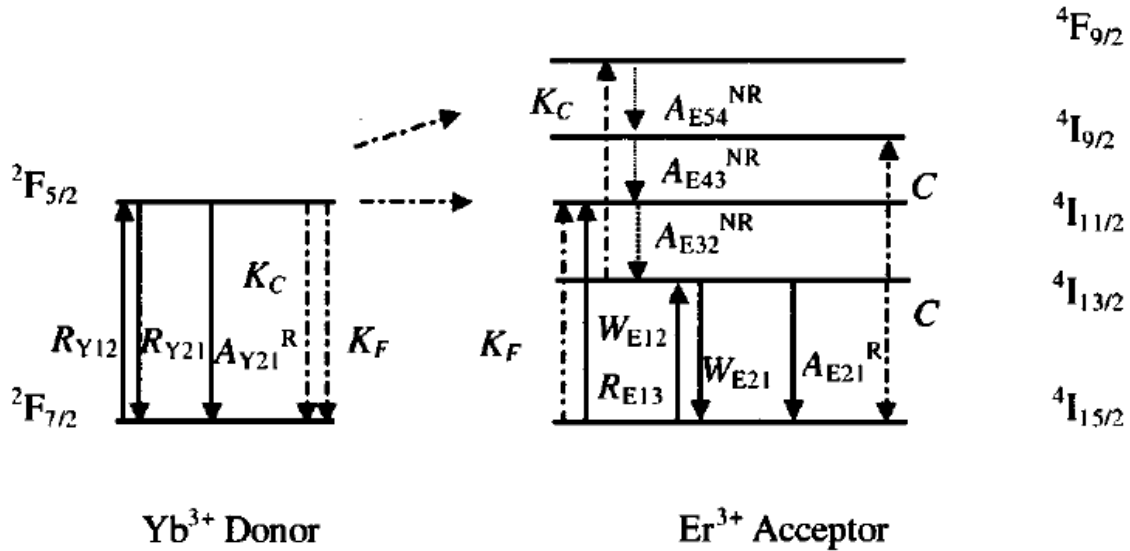
Kooperatívna upkonverzia je proces prenosu energie medzi dvoma excitovanými Er^{3+} iónmi, ktoré sú v tesnej blízkosti a navzájom sa ovplyvňujú na hladine $^4I_{13/2}$. Jeden excitovaný Er^{3+} ión (donor) prenáša energiu do druhého excitovaného iónu (akceptoru), čo spôsobuje, že akceptor je podporovaný na hladine $^4I_{9/2}$ a donor je deexcitovaný do základného stavu. Vzbudené ióny Er^{3+} v $^4I_{9/2}$ sa budú nereaktívne rozpadáť na $^4I_{13/2}$, čím sa znižuje hodnota populácie Er^{3+} v $^4I_{13/2}$. Kooperatívna upkonverzia silne závisí od hostiteľského materiálu. Vo vlnových zosilovačoch so silikagélom má Er^{3+} vyššiu koncentráciu, čo spôsobuje významné zvýšenie straty metastabilnej hladiny v dôsledku kooperatívnej upkonverzie. Schématické znázornenie kooperatívnej upkonverzie medzi dvoma Er^{3+} iónmi je znázornené na Obr. 3, kde N_E je koncentrácia Er^{3+} iónov vo vzorkách. N_{E1} , N_{E2} , N_{E3} a N_{E4} sú populácie Er^{3+} iónov v energetických hladinách $^4I_{15/2}$ (E_1), $^4I_{13/2}$ (E_2), $^4I_{11/2}$ (E_3) a $^4I_{9/2}$ (E_4). R_{E13} je rýchlosť čerpania iónov Er^{3+} pri vlnovej dĺžke 980 nm. W_{E12} a W_{E21} sú absorpcia a stimulovaná emisia. A_{Eij}^{NR} a A_{Eij}^R sú neradiačný rozpad a rýchlosť spontánnej emisie medzi hladinami E_i a E_j . C je homogénny upkonverzný koeficient [6].



Obr. 3 Schématické znázornenie kooperatívnej upkonverzie medzi iónmi Er^{3+} [6]

Okrem kooperatívnej upkonverzie medzi dvoma Er^{3+} iónmi môže k tejto upkonverzii dochádzať aj medzi iónmi Yb^{3+} a Er^{3+} . Er^{3+} majú malý absorpčný prierez iónov, zatiaľ čo Yb^{3+} majú veľký absorpčný prierez iónov a široký absorpčný pás medzi 800 až 1100 nm. Taktiež dochádza k veľkému spektrálnemu prekrytiu medzi emisiou Yb^{3+} a absorpciou Er^{3+} , čo má za výsledok efektívny prenos rezonančnej energie z Yb^{3+} do Er^{3+} . Energetický prenosový mechanizmus v systéme $\text{Yb}^{3+}\text{--}\text{Er}^{3+}$ je podobný ako pri procese kooperatívnej upkonverzie v systéme Er^{3+} . Avšak interakcie sú medzi Yb^{3+} (donor) a Er^{3+} (akceptor) iónmi

namiesto medzi dvoma excitovanými iónmi Er^{3+} . Schématické znázornenie tohoto procesu si môžeme všimnúť na **Obr. 4**, kde N_Y je koncentrácia Yb^{3+} iónov vo vzorke, N_{Y1} a N_{Y2} sú populácie Yb^{3+} iónov v energetických hladinách $^2F_{7/2}$ (Y_1) a $^2F_{5/2}$ (Y_2). R_{Y12} a R_{Y21} sú pumpovanie a rýchlosť stimulovanej emisie medzi hladinami Y_1 a Y_2 . A_{Y21}^R je rýchlosť spontannej emisie na hladine $^2F_{5/2}$. K_F je koeficient prenosu energie z Yb^{3+} na Er^{3+} ión a K_C je koeficient kumulatívneho prenosu z Yb^{3+} na excitovaný Er^{3+} ión. W_{E12} a W_{E21} sú absorpcia a stimulovaná emisia. A_{Eij}^{NR} a A_{Eij}^R sú neradiálny rozpad a rýchlosť spontánnej emisie medzi hladinami E_i a E_j . C je homogénny upkonverzný koeficient [6].

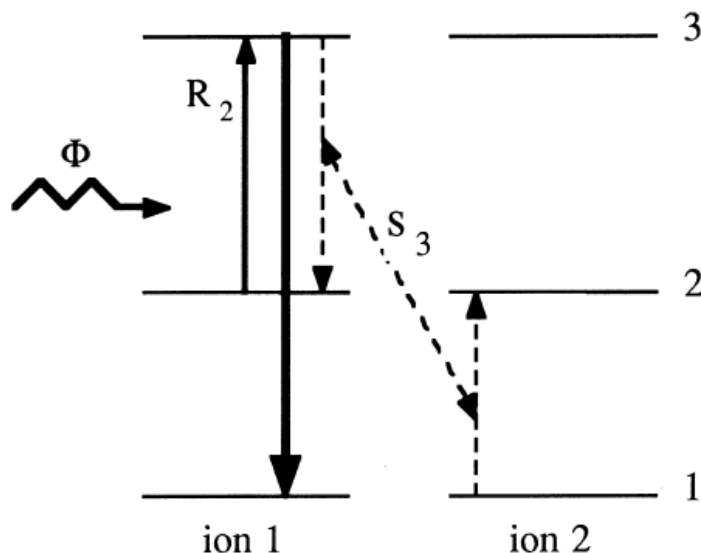


Obr. 4 Schématické znázornenie kooperatívnej upkonverzie medzi iónmi Yb^{3+} a Er^{3+} [6]

2.1.2 Lavína fotónov

Lavína fotónov (PA) bola prvýkrát pozorovaná pri Pr^{3+} budených pomocou infračervených kvantových pulzov. Kryštály dopované Pr^{3+} boli vystavené laserovému žiareniu, ktorý vyžaruje vo viditeľnej oblasti spektra v kontinuálnej vlne, v ktorom frekvencia zodpovedala ESA prechodu z $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{P}_1$. Keď toto žiarenie bolo mierne vyššie ako určitá kritická intenzita, k fluorescencii Pr^{3+} iónov dochádza z $^3\text{P}_1$ alebo $^3\text{P}_0$ relaxácie zvýšením ďalších parametrov a zodpovedajúca absorpcia bola dostačujúca na spôsobenie stmievania laserového svetla pri prechode cez kryštál. Ak PA produkuje populáciu v excitovanom stave, ktorých energia prevyšuje energiu fotónov, môže byť lavína fotónov použitá na získanie anti-Stokesových emisií. Tento mechanizmus je veľmi netradičný, pretože môže viesť k silnej upkonverznej emisii z úrovne 3 bez akýchkoľvek rezonančných stavov absorpcie (GSA). Dodávaná vlnová dĺžka je rezonančná len medzi metastabilným stavom 2 a vyšším energetickým stavom, čo je prvou z hlavných charakteristík lavíny fotónov. Ďalšou charakteristikou procesu je excitačná prahová energia, ktorá oddeľuje dva rozdielne režimy. Pod prahovou energiou je zmena intenzity upkonverznej fluorescencie slabá a kryštál je transparentný, pri ďalšom zvyšovaní prahových parametrov fluorescencia stúpa a dodávané žiarenie je silne absorbované. Výhodou oproti ETU je, že fotón potrebuje len jeden rezonančný prechod. Okrem toho by mala byť

koncentrácia rezonančnej energie dosť vysoká na to, aby spôsobila interakcie ión-ión, ktoré obklopujú metastabilný stav a indikujú ESA. PA očakáva efektívny dopovací proces pre upkonverzné lasere s dostatočne vysokou koncentráciou rezonančnej energie. Z toho vyplýva, že hlavnou charakteristikou PA je excitačná prahová energia, čo sa prejaví akospomalenie v dôsledku prahového fluorescenčného signálu. Proces lavíny fotónov je znázornený na **Obr. 5**, kde Φ je absolútny tok fotónov, R_2 je rýchlosť čerpania excitovaného stavu a 1, 2 a 3 sú základný, metastabilný a excitovaný stav.[7].



Obr. 5 Schématické znázornenie lavíny fotónov [7]

2.2 Lantanoidmi dopované upkonverzné nanočastice

Upkonverzia je optický fenomén najčastejšie pozorovaných u materiálov obsahujúcich lantanoidové ióny. Luminiscencia materiálov dopovaných lantanoidmi vychádza z elektronového prechodu $[Xe] 4f^n$ konfigurácie lantanoidov. Hlavné $4f$ elektrónové dipólové prechody lantanoidových iónov sú zakázaným mechanizmom kvantového prechodu. Napriek tomu tieto elektrónové prechody môžu byť vyvolané kryštalickým indukovaným poľom zmiešaním f orbitálov s vyššou elektrónovou konfiguráciou. Vďaka zakázanému dipólovému prechodu $4f-4f$, tieto lantanoidy majú veľmi dlhý čas rozpadu rádovo v mikrosekundách, ktoré zvyšujú pravdepodobnosť sekvenčnej excitácie a prenos excitovaného energetického stavu lantanoidových iónov. V lantanoidoch elektróny na $4f$ alebo $5f$ orbitáloch sú tienené vonkajšími $5s$, $5p$ alebo $5d$ orbitálmi a preto sa silne nezúčastňujú na väzbách kov-ligand. Následkom toho je interakcia medzi elektrónom a fotónom redukovaná [8].

Lantanoidmi dopované upkonverzné nanočastice (UCNP) sú typicky zložené s anorganickéj hostiteľskej mriežky a lantanoidmi dopovanými iónmi uloženými v hostiteľskej mriežke. Pre kryštalickú mriežku je potrebné splniť niekoľko kritérií:

- uzavretie mriežky s dopovanými iónmi,
- nízka vibračná energia vibrácií,
- dobrá chemická stabilita.

Na základe týchto kritérií sa ako hostiteľská mriežka pre syntézu UCNP s dopovanými lantanoidovými iónmi najbežnejšie používajú fluoridy a oxidy. Doteraz boli identifikované UCNP na báze fluoridov (t. j. NaYF_4) ako jedny z najefektívnejších upkonverzných fluorescenčných nanočastíc kvôli ich nízkej vibračnej energii. Aby sa zvýšila luminiscenčná účinnosť, sú potrebné dva typy lantanoidmi dopovaných iónov. Jeden, ktorý vyžaruje viditeľné svetlo, nazývaný aktivátor, a tzv. senzibilizátor, ktorý je donorom energie. Aby sa minimalizovala strata energie pri krížovej relaxácii, koncentrácia senzibilizátora je relatívne vysoká, zatiaľ čo koncentrácia aktivátora je pomerne nízka. Kritérium výberu dopantu je založené na charakteristickej vzdialenosti energetickej úrovne, ktoré umožňujú absorpciu fotónov senzibilizátorom a následný prenos energie medzi senzibilizátorom a aktivátorom pri procese upkonverzie. Pre vysoký koeficient absorpcie a účinnosť upkonverzie sa zvyčajne ako senzibilizátor používa Yb^{3+} ión a dobrými kandidátmi na aktivátory sú Er^{3+} , Tm^{3+} a Ho^{3+} , ktoré majú rebríkové energetické úrovne a dobre rezonujú s neradiačnou multifónovou relaxáciou od Yb^{3+} , čo umožňuje efektívny energetický prenos z Yb^{3+} na tieto ióny. Ako aktivátory boli tiež použité lantanoidové ióny Pr^{3+} , Tb^{3+} a Dy^{3+} [10].

Tab. 1 Prehľad UCNP s rôznymi aktivátormi a senzibilizátormi, excitačné a emisné maximá [8]

Dopované ióny			Hlavná emisia (nm)		
<i>Host. mriežka</i>	<i>Senzibilizátor</i>	<i>Aktivátor</i>	<i>Modrá</i>	<i>Zelená</i>	<i>Červená</i>
NaYF ₄	Yb	Er	-	518, 537	652
	Yb	Er	-	540	660
	Yb	Er	-	510–530	635–675
	Yb	Er	-	521, 539	651
	Yb	Tm	450, 475	-	647
	Yb	Er, Tm	499, 474	525	644, 693
	Yb	Ho	-	540	-
	Yb	Ho	-	542	645, 658
LaF ₃	Yb	Tm	475	-	-
	Yb	Er	-	520, 545	659
	Yb	Ho	-	542	645, 658
CaF ₂	Yb	Er	-	524	654
Y ₂ O ₃	Yb	Er	-	550	660
	Yb	Ho	-	543	665
Lu ₂ O ₃	Yb	Er, Tm	490	540	662
LuPO ₄	Yb	Tm	475	-	649

2.2.1 Syntéza lantanoidmi dopovaných UCNP

Lantanoidmi dopované veľkosti UCNP, čistota kryštalickej fázy, morfológia a monodisperzita sú kritické parametre, ktoré priamo ovplyvňujú upkonverzné fluorescenčné vlastnosti. Veľké úsilie bolo venované rozvoju rôznych chemických prístupov pre syntézu Ln-dopovaných UCNP.

Syntetické metódy:

- spoločné zrážanie,
- tepelný rozklad,
- sól-gél proces,
- hydro (slovo) tepelná metóda.

Spoločné zrážanie

Táto syntetická metóda je časovo nenáročná, nevyžaduje nákladné nastavenie, zložité postupy ani ťažké reakčné podmienky. Rastúce nanočastice sa dajú kontrolovať a stabilizovať pridaním uzatváracích ligandov, ako je polyvinylpyrolidón (PVP), polyetylénimín (PEI) a kyselina etyléndiamíntetraoctová (EDTA) do rozpúšťadla. V zriedkavých prípadoch sú kryštalicke nanočastice vytvorené zrážaním, ale vyžadujú tepelné ošetrenie. Hexagonálne fázy nanokryštálov NaYF₄:Yb, Er vykazujú efektívne vyššiu upkonverziu ako kubická fáza nanokryštálov NaYF₄:Yb, Er. Zrážanie vo všeobecnosti poskytuje kubickú fázu NaYF₄:Yb, Er, čo nie je efektívny upkonvertor. Následnou kalcináciou pri vysokých teplotách dochádza k vytvoreniu ostrejšej kryštálovej štruktúry alebo k čiastočnému fázovému prenosu na hexagonálnu fázu, ktorá má vyššiu upkonverziu. Okrem NaYF₄:Yb, Er boli zrážaním a následným tepelným spracovaním syntetizované nanokryštály LuPO₄:Yb, Tm a YbPO₄:Er, Tm, čo viedlo k zlepšeniu upkonverznej emisie [9,10].

Tepelný rozklad

Tepelný rozklad je ďalšou technológiou, ktorá zahŕňa rozpúšťanie organických prekurzorov v rozpúšťadlách s vysokou teplotou varu (napr. kyselina olejová (OA), oleylamín (OM), oktadecén (ODE)) na syntézu monodisperzných UCNP. V tejto metóde sa trifluóracetáty vzácnych zemín termolyzujú v prítomnosti rozpúšťadiel s vysokou teplotou varu a teplota obvykle prekračuje 300 °C. Napríklad Er³⁺, Yb³⁺ a Tm³⁺ dopované monodisperznými kubickými a hexagonálnymi fázami nanokryštálov NaYF₄ boli syntetizované tepelným rozkladom trifluóroacetátových prekurzorov v OA/OM/ODE rozpúšťadlách a OA/ODE rozpúšťadlách. Nevýhodou tejto metódy je, že použitie týchto UCNP je drahé, UCNP sú citlivé na vzduch a týmto procesom sa vytvárajú toxické vedľajšie produkty [9,10].

Sól-gél proces

Sól-gél proces vykazuje hydrolyzu a polykondenzáciu prekursorov na báze acetátov kovov a kovových alkoxidov. Poznáme rôzne Ln-dopované UCNP na báze oxidov kovov, ako napr. $\text{YVO}_4\text{:Yb, Er}$; $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}\text{:Er}$; $\text{BaTiO}_3\text{:Er}$; $\text{TiO}_2\text{:Er}$ a $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, ktoré boli pripravené použitím sól-gél procesu. Aj napriek úspechu tejto metódy je pri syntéze obmedzená kontrola veľkosti syntetizovaných častíc a je možný výskyt agregovaných častíc pri dispergovaní vo vodných roztokoch počas biologických aplikácií. Po tepelnom ošetrení je často potrebné zlepšiť čistotu kryštalickej fázy na zvýšenie účinnosti luminiscencie. Avšak extra tepelné spracovanie môže vyvolávať nežiadúce zvýšenie agregácie častíc [9,10].

Hydrotermálna metóda

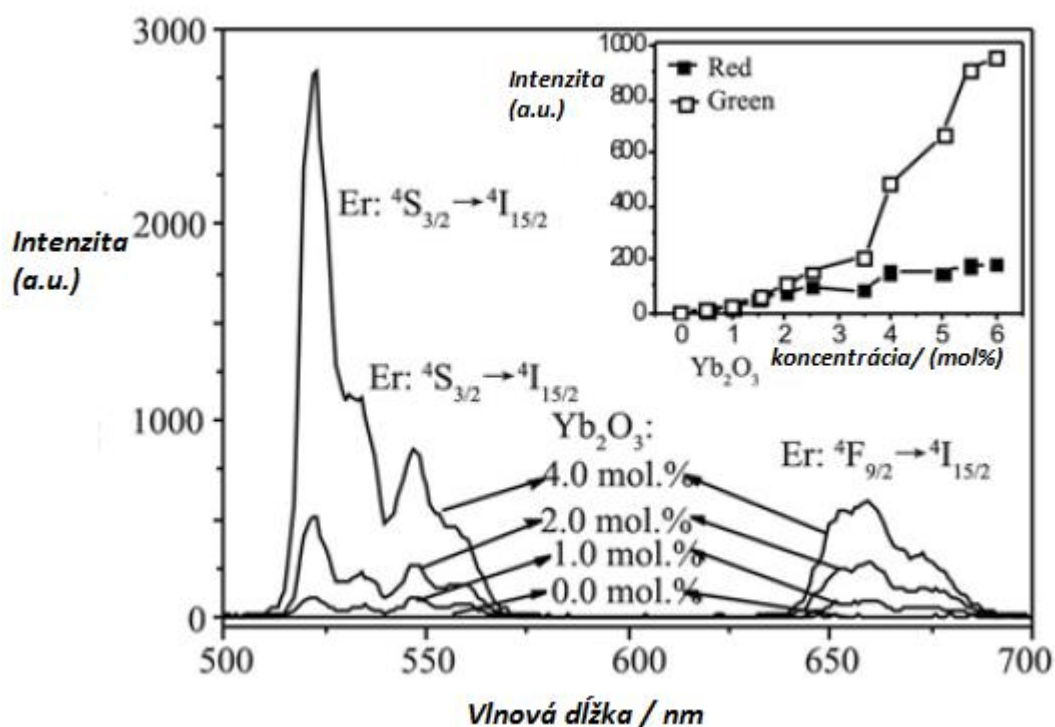
Táto metóda sa vzťahuje na chemické syntézy pod vysokým tlakom a teplotou (často nad kritickým bodom rozpúšťadla), čo urýchľuje priebeh reakcie. Na zaistenie uzavretého reakčného prostredia sa používajú tzv. autoklávy. Tento proces umožňuje syntézu vysokokryštalických nanokryštálov s nastaviteľnou veľkosťou častíc, morfológiou, optických a magnetických vlastností prostredníctvom regulácie reakčnej teploty/času, koncentrácie, hodnoty pH, prekursorov atď. Okrem vhodnej veľkosti a morfológie, nadradenosť tejto metódy nad ostatnými syntetickými metódami spočíva v procese, ktorý prebieha v jednej nádobe. Teplotne odolný polymér je pridaný do rozpúšťadla, častice s rovnakou veľkosťou s vhodnou modifikáciou povrchu môžeme dosiahnuť jedným reakčným procesom. Pri tomto procese nie je možné pozorovať rastový proces nanokryštálov. Na prípravu Ln-dopovaných UCNP sa tiež používa mikrovlnná syntéza, spaľovacia syntéza a hydrotermálna konverzia *in situ*. Hydrotermálna metóda je široko používaná vďaka svojej jednoduchosti a presnému ovládaniu tvaru a veľkosti nanokryštálov. Reakčné podmienky, ako reakčný čas, koncentrácia, hodnota pH a povrchovo aktívne látky zapojené do hydrotermálneho procesu, je možné doladiť prispôbením optických a magnetických vlastností pre špecifické biologické aplikácie [9,10].

2.2.2 Charakterizácia lantanoidových iónov

Er^{3+} ión

Prvým lantanoidom, na ktorom bola pozorovaná upkonverzia bolo erbium. Na budiace žiarenie sa používajú laditeľné lasery v rozsahu od 800 nm do 1100 nm. Za prítomnosti tohoto lantanoidu bolo zaznamenané zvýšenie emisie. ESA a ETU boli pozorované v závislosti na excitačnej energii a koncentrácii Er^{3+} iónov. Energetickú migráciu bolo možné sledovať už pri relatívne nízkych koncentráciách 1%. Vo väčšine prípadov Er^{3+} ióny vykazujú emisiu v zelenej oblasti viditeľného spektra. Veľkú pozornosť priťahujú erbium dopované materiály, pretože sa vyznačuje veľkým potenciálom v aplikáciách pre optické siete (AON). AON sú považované za optické prenosové siete novej generácie, kompaktný zosilovač je potrebný pre integráciu rôznych optoelektrických zariadení na sieťových uzloch. Erbium dopované vlnové zosilovače (EDWA) sú jedným z najefektívnejších riešení pre integrovanú optickú aplikáciu kvôli veľmi dobrému výkonu. Koncentrácia erbia v EDWA by mala byť dostatočne vysoká, ale na druhej strane koncentrácia erbia je obmedzená koncentračným chladiacim účinkom

Er^{3+} iónov. Toto obmedzenie je možné prekonať pomocou Yb^{3+} , ktorý je účinným senzibilizátorom fotoluminiscencie iónov Er^{3+} . Pre danú koncentráciu Er^{3+} musí byť optimálna koncentrácia Yb^{3+} , pretože vyššie množstvá Yb^{3+} nezvyšujú intenzitu Er^{3+} výrazne. Doposiaľ je erbium najvyhládavanejšie medzi lantanoidmi.[13,14].



Obr. 6 Upkonverzné fluorescenčné spektrá erbiom dopovaných skiel s rôznou koncentráciou Yb_2O_3 [13]

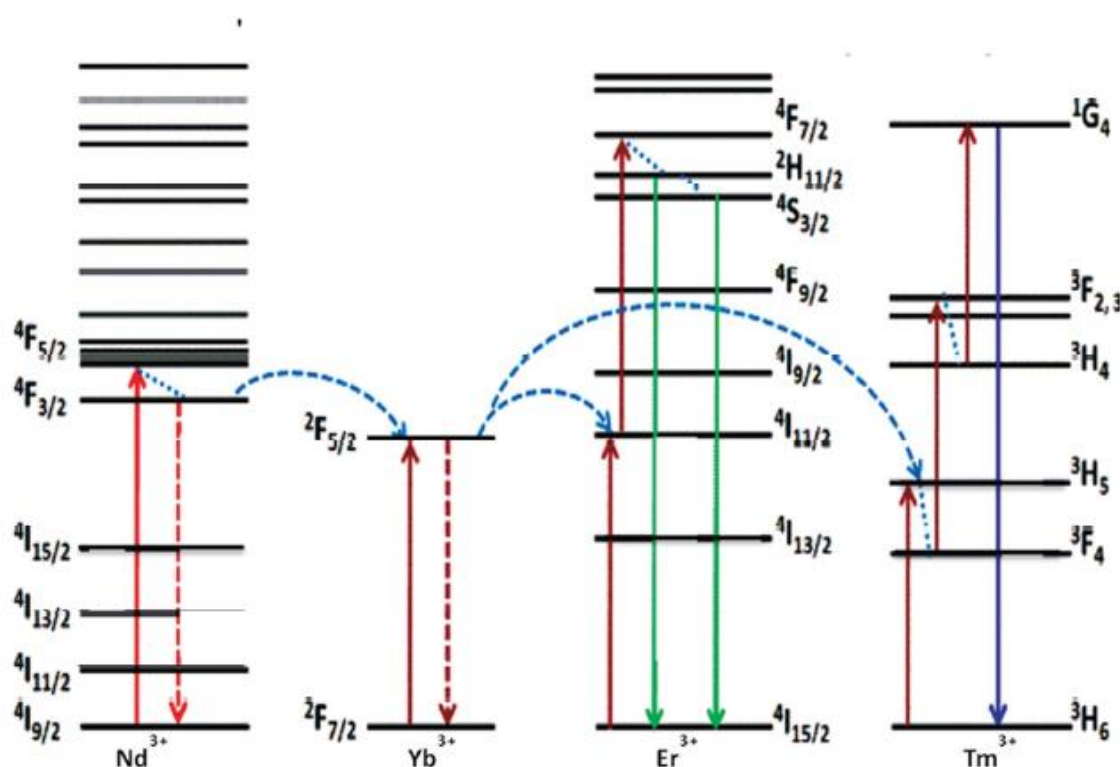
Na **Obr. 6** si môžeme všimnúť vplyv koncentrácie Yb_2O_3 na erbiom dopovaných sklách. Pri nulovej koncentrácii Yb^{3+} bola intenzita upkonverzných fluorescenčných spektier vo viditeľnej oblasti spektra takmer nulová. Už po miernom pridaní senzibilizátora bola intenzita viditeľne vyššia a pri 4 mol. % bola intenzita signálu oveľa vyššia ako bez pridaní Yb_2O_3 [13].

Pr^{3+} ión

Pri dopovaní skiel zložených z fluoridov ťažkých kovov napr. $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN) vo forme vlákien alebo voľne uložené, Pr^{3+} vykazuje emisiu v modrej viditeľnej oblasti spektra pre ESA alebo ETU zo stavu $^3\text{P}_0$ do stavu $^1\text{G}_4$ ($^1\text{D}_2$). Identifikácia procesu je založená na oneskorenej excitácii. Boli skúmané rôzne germanáty a chalkogenidové sklá, ktoré boli dopované Pr^{3+} iónmi. Budiaca sekvencia je $^3\text{H}_4$ až $^1\text{G}_4$, potom $^1\text{G}_4$ až $^3\text{P}_0$ pre ESA alebo $^1\text{D}_2$ pre ETU. $^3\text{P}_0$ dáva modrú emisiu a $^1\text{D}_2$ dáva oranžovú emisiu. Napríklad v kryštále $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ červená, zelená a modrá upkonverzia sa dosiahne hlavne pomocou ESA procesu [14].

Nd³⁺ ión

Kvôli dostupnosti Nd³⁺ dopovanými materiálmi pre laserový výskum boli skúmané Nd³⁺ ióny v rôznych druhoch hostiteľov. V germanátových sklách dopovaných s Nd³⁺ bol pozorovaný proces ETU pri IR excitácii z ⁴I_{9/2} do ⁴F_{5/2}. Zelené, červené a oranžové emisie boli z ⁴G_{7/2} v dôsledku nasledujúceho upkonverzného prenosu energie (⁴F_{3/2}, ⁴F_{3/2} dáva ⁴G_{7/2}, ⁴I_{13/2}). Taktiež bol pozorovaný proces ESA so sekvenciou ⁴I_{9/2} až ⁴F_{5/2}, neradioaktívny rozpad na ⁴F_{3/2}, následný ESA proces z ²P_{1/2} rozpadom na ⁴G_{7/2}. Pri fluoridových sklách dopovaných Nd³⁺ prevláda ETU vyznačovaný oneskorením v emisných vlnových dĺžkach od červenej po UV oblasť a analogicky medzi absorpciou a excitáciou septra [14].



Obr. 7 Mechanizmus prenosu energie pre Nd³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ a Tm³⁺ dopovaných UCNP pri excitácii pri 800 nm [14]

Gd³⁺ ión

Jeho najnižší vzбудený stav je ⁶P_{7/2} a preto má veľmi vysokú energiu (32000 cm⁻¹). Tento ión sa hlavne používal pre štúdium downkonverzie, ale je tiež zapojený do štúdia upkonverzie. Upkonverzia bola pozorovaná v stechiometrických materiáloch s centrosymetrickými miestami. Proces ESA zastupuje emisiu medzi vzbudenými stavmi z pásom 5d až ⁶I_J a ⁶P_J pri 578 a 755 nm pri excitácii excimérnym laserom do ⁶P_J. Pri inom stechiometrickom materiály bola preskúmaná upkonverzia do stavu ⁶P_{1/2} pri 312 nm. ETU procesu boli pripísané tri anti-Stokesove emisie z ⁶G_{7/2} a ⁶I_{7/2} až na základný stav ⁸S_{7/2} pri 204,4; 242 a 279,8 nm [14].

Dy³⁺ ión

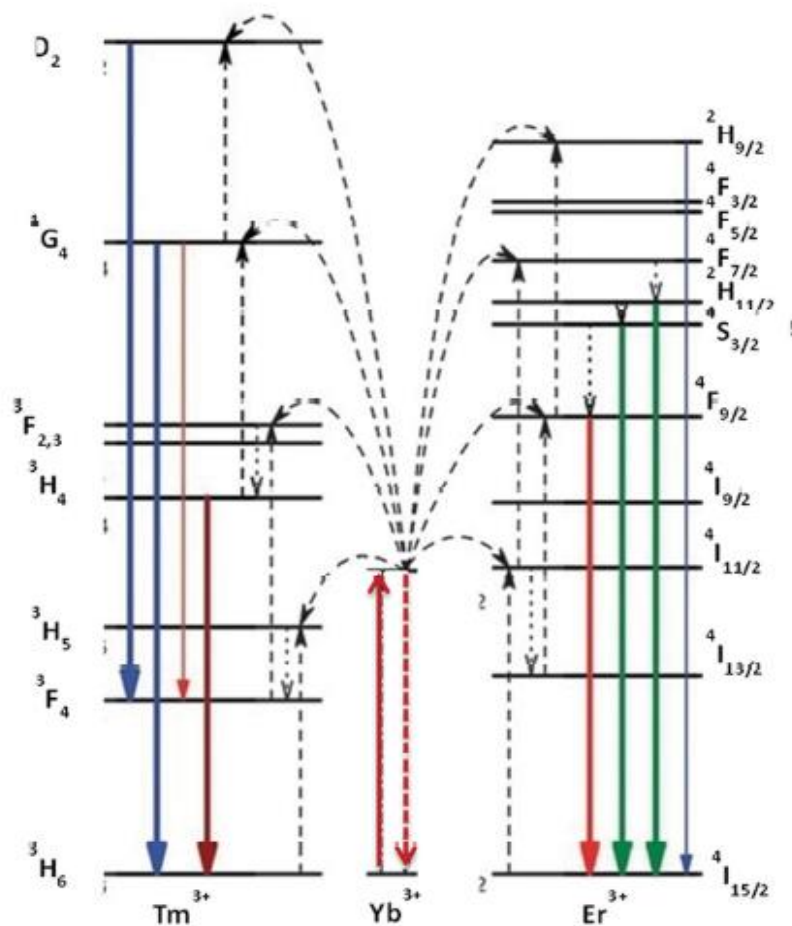
Tento ión bol považovaný za jedovatý aj v stopových množstvách pre proces ETU v upkonverzných matriciach Yb–Er, Yb–Tm a Ho, preto sa v laboratóriách veľmi nepoužíval. To vysvetľuje prečo existuje len málo štúdií o vlastnosti upkonverzie tohoto iónu. Ďalším z problémov pri tomto ióne je blízkosť dolných excitovaných stavov, čo vyžaduje nízkoenergetické fonónové matrice. Štruktúra je analogická aj pre Eu a Tb, pri ktorých bola pozorovaná kooperatívna upkonverzia. Procesy ETU a ESA boli sledované pri 10 K pre CsCdBr₃:Dy³⁺ (0,2%). Blízka IR excitácia je absorpciou do ⁶F_{5/2} pri 12 338 cm⁻¹ a do ⁶F_{3/2} pri 13 200 cm⁻¹. K emisii dochádza od ⁴F_{9/2} do ⁶H_{13/2} pri 17 341 cm⁻¹. Pri vyššej teplote (295 K) a väčšej koncentrácii, ESA je účinná od ⁶F_{9/2} do ⁴F_{9/2}. Pri nižšej koncentrácii sa ESA zdá byť od ⁶F_{5/2} do ⁴I_{13/2}.

Ho³⁺ ión

Ho patrilo medzi prvé študované ióny spolu s Yb v spojení s upkonverziou a neskôr sa tento ión začal študovať aj samostatne. Bola pozorovaná červená a modrá upkonverzia. Zdrojom budiaceho žiarenia bol He-Ne laser. Proces ETU poskytuje emisiu ⁵F₃ pri 485 nm v modrej oblasti spektra. Ďalšie štúdium bolo pre CsCdBr₃:Ho³⁺, kde bola zistená nižšia maximálna energia fonónov a schopnosť budovania párov. Proces ESA sa vyskytuje pri vyšších teplotách (T>100 K), zatiaľ čo ETU sa nachádza pri teplotách T<100 K. Ho³⁺ bol tiež excitovaný v červenej oblasti spektra pri 647 nm. Zdroj budiaceho žiarenia bol Kr planový laser. Pre ión Ho³⁺ bola pozorovaná aj zelená emisía pre proces ESA. Ho v spojení s Yb v YVO₄:Yb, Ho bolo excitované v blízkej IR oblasti. Pre ESA dochádzalo k červenej emisii z ⁵F₅ a pre ETU ku slabej zelenej emisii z ⁵S₂ [14].

Tm³⁺ ión

Ión Tm³⁺ bol študovaný samostatne, ale taktiež za prítomnosti Yb³⁺ alebo Pr³⁺. P excitácii z ³H₆ do ³H₄ v Tm³⁺ ióne pri 12 643 cm⁻¹ (791 nm). Dochádza ku dvojitej excitácii v procese ETU z ³H₆ až do ¹G₄ a následne do ³P₂ v Pr³⁺ ióne. Bolo odhalené oneskorenie v zastavenom prechode, čo umožňuje emisiu od ³P₀ do ³H₆ (600 nm) a ³H₄ (490 nm). Upkonverzia bola tiež študovaná v stechiometrickom kryštáli TmP₅O₁₄, ako aj v amorfnej forme Tm_{0,1}La_{0,9}P₅O₁₄. Pri červenom dopovaní bola pozorovaná UV a modrá emisía z ¹D₂ s n=2 do ³H₆ (360 nm) a ³F₄ (450 nm). Emisia ¹G₄ pri 480 nm je zhášaná zo 100% koncentrácie až na 10% koncentráciu. Amorfná forma má najväčšiu intenzitu pri 450 nm. V granátoch dopovaných Yb (10%) a Tm (0,1%) bola pozorovaná upkonverzia pri 460–500 nm pod Ti-zafírovou excitáciou pri 790 nm, čo zodpovedá prechodu z ³H₆ do ³H₄ pre ión Tm³⁺. Následne je umožnený spätný prenos do ²F_{5/2} Yb³⁺ populácie a ETU prechod z ³H₄ na ¹G₄ [14].



Obr. 8 Mechanizmus energetického prechodu v Er^{3+} , Yb^{3+} a Tm^{3+} dopovaných UCNP pri excitácii pri 980 nm [15]

2.2.3 Povrchová úprava Ln-dopovaných UCNP

Vo všeobecnosti sú Ln-dopované UCNP nerozpustné vo vode kvôli prítomnosti hydrofóbných organických ligandov, ako napr. OA na povrchu NP. Na povrchu NP sa zvyčajne nachádzajú nevhodné funkčné skupiny. Z toho dôvodu môže dochádzať ku konjugácii. Aby bol tento problém odstránený, je potrebné urobiť ďalšie úpravy povrchu. Povrchová modifikácia Ln-dopovaných UCNP je dôležitá pre zlepšenie účinnosti upkonverzie a rozpustnosti vo vode.

Povrchovú modifikáciu UCNP je možné dosiahnuť dvoma spôsobmi:

- s anorganickou krycou vrstvou,
- pomocou organických uzatváracích ligandov.

Povrchová modifikácia s anorganickou krycou vrstvou

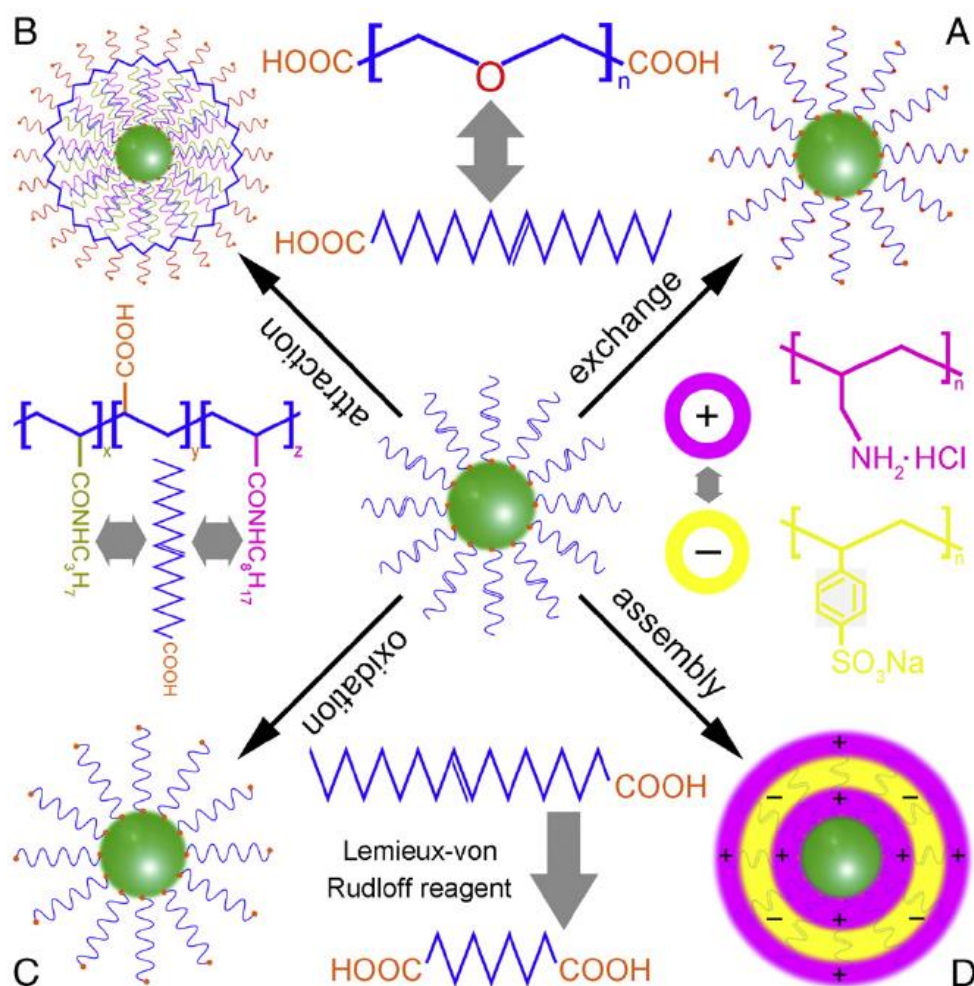
Vo väčšine prípadov je možné túto modifikáciu dosiahnuť povrchovou silanizáciou. Pri tomto postupe sú povrchy syntetizovaných NP potiahnuté amorfnou silikou. Na silanizáciu sa používa tzv. Stoberova procedúra, ktorá zahŕňa hydrolyzu a kondenzáciu siloxanových prekursorov, ako napr. tetraetoxysilán (TEOS) v prítomnosti etanolu a amoniaku. Použitie Stoberovej metódy na nanášanie siliky nie je obmedzené len na UCNP syntetizované prostredníctvom hydro (slovo) tepelného procesu, ale je tiež uplatniteľná na UCNP pripravené tepelným rozkladom. Na báze Stober bolo pripravované $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ v hydrofóbných organických rozpúšťadlách s vrstvou oxidu kremičitého pomocou mikroemulzie. Avšak NP s nánosom oxidu kremičitého majú tendenciu agregovať keď sú odstraňované z emulzie. Tento problém sa podarilo vyriešiť zmenou hydrofóbnej vrstvy OA $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ UCNP na hydrofilnú, čo zahŕňalo výmenu ligandu medzi OA a PVP a modifikovaný PVP stabilizovaný s UCNP s vrstvou oxidu kremičitého. Získané NP s obsahom siliky mali vyššiu koloidnú stabilitu a monodisperzitu v porovnaní s NP pripravených reverznou mikroemulziou [10,11,12].

Povrchová modifikácia pomocou organických uzatváracích ligandov

Pre zvýšenie účinnosti upkonverzie je potrebné umožniť Ln-dopovaných UCNP rozpustnosť vo vode. Boli navrhnuté 4 metódy:

- a) výmena ligandu,
- b) oxidácia ligandu,
- c) prítiažlivosť ligandu,
- d) sústava elektrostatickej vrstvy po vrstve.

Na funkcionizáciu Ln-dopovaných UCNP sa vo veľkej miere používa stratégia zostavovania vrstvu po vrstve (LBL). Pomocou elektrostatického priťahovania boli obalené nanočastice s vrstvou kyseliny polyakrylovej (PAA). Karboxylové skupiny PAA boli kovalentne spojené s amino modifikovaným polyetylén glykolom (PEG), čo viedlo k hydrofilným a funkčným Ln-dopovaným UCNP. Pre jednoduchý prístup pre povrchovú účinnosť sa taktiež používa vo veľkej miere metóda výmeny ligandov. Touto metódou boli pripravené nanočastice $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}$, ktoré boli rozpustné vo vode. UCNP boli najprv stabilizované ligandami oleylamínu, amínový ligand bol následne nahradený bifunkčnými organickými molekulami, ktorý mal povrch rozpustný vo vode [9,10].



Obr. 9 Mechanizmus pre modifikáciu UCNP organickými ligandmi: (a) výmena ligandov, (b) priťahovanie ligandov, (c) oxidácia ligandov, (d) zhromažďovanie ligandov LBL [10]

2.2.4 Aplikácie UCNP

Upkonverzné nanokryštály sú v dnešnej dobe veľmi populárne a používajú sa v rôznych odvetviach. Lantanoidmi dopované upkonverzné nanočastice (UCNP) sú schopné konverzie z blízkej IR excitácie do viditeľnej a ultrafialovej emisie. Ich jedinečné optické vlastnosti majú široké spektrum aplikácií, ako fluorescenčná mikroskopia, bioimaging v hlbokých tkanivách, nanomedicína, optogenetika, bezpečnostné značenie a zobrazovacie displeje [15].

Aplikácie:

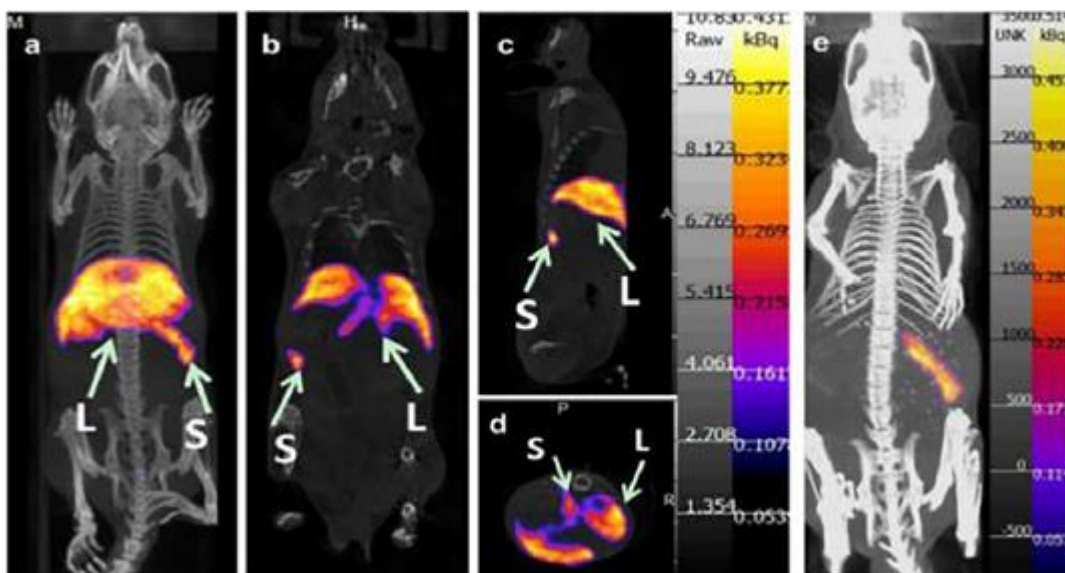
- biologické aplikácie,
- fotovoltaika a solárne panely,
- ochranné prvky.

Biologické aplikácie

Schopnosť sledovania individuálnych nanočastíc v reálnom čase v živom organizme by mohlo umožniť revolučný pokrok v biologických a lekárskejších aplikáciách. Táto technika by mohla poskytovať dôležité informácie o absorpčnej ceste a distribúcii pri vstrekaní farmaceutických nanočastíc. Takéto nanočastice môžu byť sledované s vysokým rozlíšením a citlivosťou.

V porovnaní s UV a modrým svetlom používaným na excitáciu kvantových bodiek, blízke IR svetlo excituje upkonverzné nanočastice prenikajúce do väčších hĺbok tkaniva (viac ako 1 cm). IR žiarenie nespôsobuje také veľké poškodenie na bunkách, neindukuje autofluorescenciu, prirodzenú emisiu svetla biologickými štruktúrami excitovanými UV alebo viditeľným svetlom. Upkonverzné nanočastice vykazujú vysokú fotochemickú stabilitu a nízku cytotoxicitu. Problém, ktorý vzniká v biomedicínskych aplikáciách je strata energie z excitovaných aktivačných iónov do tzv. povrchových zhášačov v okolí média. V nanočasticiach je veľké prercento aktivačných iónov vystavené na povrchu častíc, takže kalenie povrchu môže rýchlo vyčerpať ich excitačnú energiu. Na minimalizáciu straty energie sa používajú pasívne nanočastice dopované inertným obalom, ktoré oddeľujú dopanty od povrchového kalenia. V skutočnosti obal nemusí byť úplne inertný, môže byť dopovaný ďalšími senzibilizačnými iónmi pre zvýšenie výkonu upkonverzie alebo s magnetickými a radioaktívnymi lantanoidovými iónmi používanými pri multimodálnom zobrazovaní. Použité upkonverzné nanočastice nie sú len emisné, ale aj biokompatibilné, ich povrchy môžu byť funkcionalizované širokým spektrom ligandov, ako sú malé molekuly, dendriméry, polymery a biomolekuly. Povrchová funkcionalizácia poskytuje selektivitu nanočastíc alebo špecifické rozpoznávanie potrebné na biosenzorovanie. Napríklad konjugácia upkonverzných nanočastíc s akceptormi molekulovej energie môžu uskutočniť rezonančnú fluorescenciu energie prenosu *in vivo* a vysokú citlivosť intracelulárnych kovových iónov, ako zinok, ortuť a bioaktívne molekuly, ako glutation a avidín [17,19].

Ďalším príkladom využitia upkonverzných nanočastíc je fotodynamická terapia=biozobrazovanie. Rakovinové bunky sú zraniteľné určitými fotosenzitívnymi chemikáliami, ako ftalocyanín zinku, excitovanými červeným svetlom. Červené svetlo oproti blízkemu infračervenému žiareniu ale nepreniká dobre do tkanív. Namiesto toho fotosenzibilizátory môžu byť pripojené na povrchu červene emitujúcich častíc transportovaných do nádoru a excitovaných blízke IR svetlom. Táto technika umožňuje liečbu nádorov hlbšie pod kožkou. Jednou z hlavných nevýhod použitia upkonverzných nanočastíc pre biomedicínske aplikácie je silná absorpcia molekúl vody pri jednej z excitačných vlnových dĺžok, a to 980 nm.. Predĺžená excitácia pri tejto vlnovej dĺžke spôsobí prehriatie okolitého roztoku. Pri NIR svetle (980 nm) pomocou femtosekundového lasera dávajú UCNP dva druhy emisií. Jedným z nich je viditeľný rozsah emisií od červeného svetla po modré svetlo pre UCNP dopovaných Er/Ho/Tm. Tento typ je vhodný na zobrazovanie buniek v relatívne nízkej hĺbke. Druhým je NIR svetelná emisia (800 nm) z Tm dopovaných UCNP. Z NIR do NIR vykazuje hlbší prienik a to preto, lebo NIR svetlo sa nachádza v tzv. *optickom prenosovom okne* (700–1000 nm), kde majú tkanivá najnižšiu absorpciu a autofluorescenciu.[17,18,19].



Obr. 10 Obrázok CT zobrazenia mäkkých tkanív za použitia UCNP na myši [17]

Fotovoltaika a solárne panely

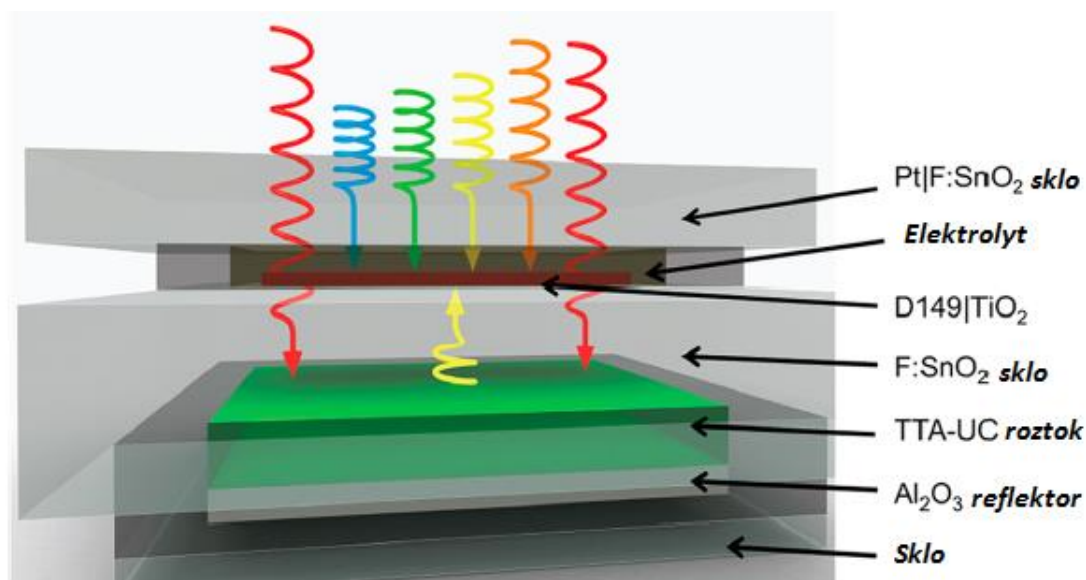
Fotovoltaika a fotokatalýza sú dve významné aplikácie čistej a trvalo udržateľnej slnečnej energie, hoci tieto aplikácie sú obmedzené ich neschopnosťou zbierať infračervené spektrum slnečného žiarenia. Lantanoidmi dopované materiály sú materiály s molekulárnou absorpciou v infračervenej oblasti a majú schopnosť konvertovať excitáciu s dlhou vlnovou dĺžkou na kratšiu vlnovú dĺžku prostredníctvom procesu upkonverzie [20].

Vývoj optoelektrických zariadení je do značnej miery závislý na pokrokoch v technológii nanášania tenkých vrstiev. Techniky na dosiahnutie depozície lantanoidmi dopovaných upkonverzných tenkých filmov môžu byť široko klasifikované, a to chemická depozícia pár a fyzikálne naparovanie kovov, naprašovanie, pulzné laserové nanášanie, epitaxia molekulárneho lúča (MBE), sól-gél proces, tepelné odparovanie a atómové nanesenie vrstiev. Luminiscenčné materiály na báze tenkých filmov majú niekoľko výhod oproti bežným nanokryštálom, ako napríklad vynikajúca tepelná stabilita a príľnavosť k pevným materiálom [20].

Vo fotovoltaike sa ako aktivátory používajú najmä Er^{3+} , Tm^{3+} a Ho^{3+} , ktoré sú charakterizované rebríkovými energetickými hladinami. Upkonverzné materiály dobre reagujú iba na dva budiace pásy, a to 800 nm a 980 nm. Pre realizácie upkonverzie je vyžadované koncentrované slnečné žiarenie. Pre zvýšenie upkonverzie bolo skúmané povrchové plazmové spájanie, inžinierstvo fotonického kryštálu a energetické zoskupovanie [20].

3D zobrazovanie

Lantanoidmi dopované UCNP by sa mohli úspešne používať pri výrobe 3D displejov, pretože majú schopnosť integrovať transparentnú upkonverziu emisie polymérnych nanokompozitov, čo by mohlo uľahčiť výrobu 3D upkonverzných displejov. Bol vytvorený displej pomocou NaYF₄:Yb,Er,Gd-PDMS kompozit a počítačovo riadený 980 nm laser. V porovnaní s bežnými 3D displejmi, ktoré poskytujú iné možnosti obrazu do pravého a ľavého oka diváka, táto metóda môže získať reálne 3D zobrazenie presným ovládaním zaostrenia bodov excitačnými laserami. Infračervené lasery umožňujú rozsiahle použitie týchto displejov. Avšak je ešte potrebné nájsť ďalšie lantanoidmi dopované UCNP s požadovanými nízkymi excitačnými schopnosťami pre zníženie výkonu NIR lasera potrebného na dosiahnutie stabilného farebného výstupu [19].



Obr. 11 Schéma prechodu nízkoenergetických fotónov a následná upkonverzná emisia [19]

Na **Obr. 11** je znázornené integrované zariadenie, kde nízkoenergetické fotóny prechádzajú cez aktívnu vrstvu zariadenia a následne vedú k upkonverznej emisii na báze TTA procesu. Upkonverzné fotóny, ktoré sú absorbované aktívnou vrstvou, dávajú zariadeniu dostatočný prúd.

Ochranné prvky

Falšovanie dokumentov a peňazí je veľmi populárne a každoročne vládu a súkromný priemysel stojí miliardy dolárov kvôli strate hodnoty v mene. Nedávne publikácie ukázali, že potenciálnym odstránením tohoto problému je použitie lantanoidmi dopovaných upkonverzných nanočastíc ako ochranných prvkov pre identifikáciu pri odcudzení a jednoduchému rozpoznaní falzifikátu [19,21].

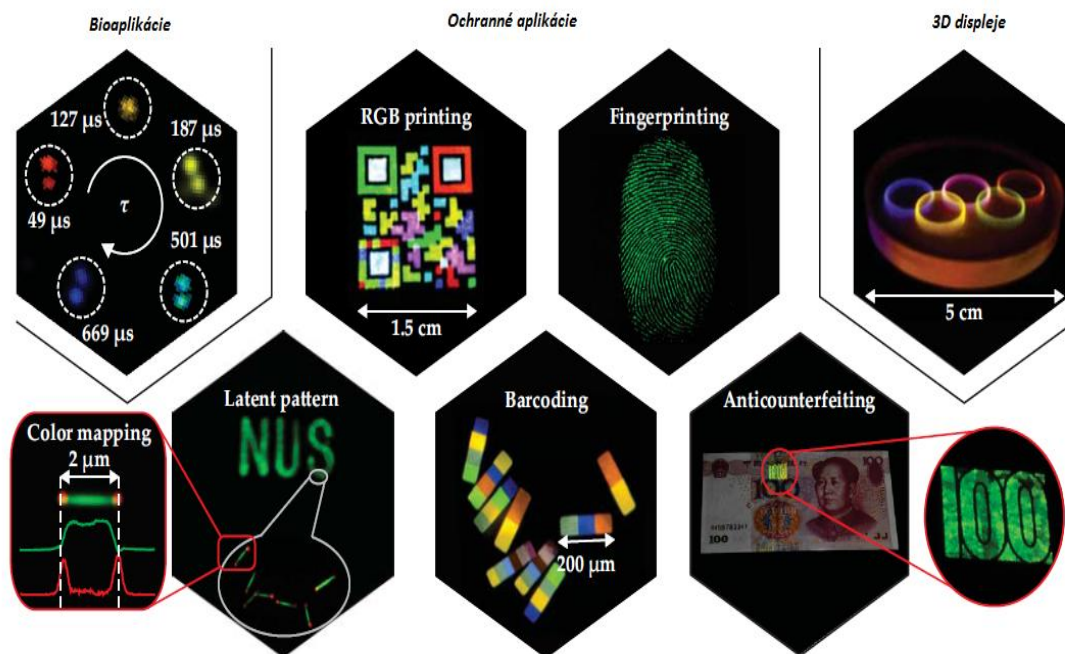
Niektoré štúdie sa zaoberajú použitím tradičných lumínoforov, ako Y₂O₃, YVO₄, CePO₄ dopovaných červene emitujúcimi Eu³⁺ iónmi a zelene emitujúcimi Tb³⁺ iónmi. Tieto lumínofory sú založené na procese, pri ktorom sa používa krátkovlnné UV svetlo excitujúce vo viditeľnej oblasti svetla s dlhšou vlnovou dĺžkou. Taktiež sa používajú nanofosfory dopované lantanoidmi založené na upkonverznej luminiscencii pre tlač ochranných prvkov.

Existuje viacero výhod pri použití upkonverzných atramentov v bezpečnostnej tlači na rozdiel od štandardných fluorescenčných atramentov. Upkonverzné atramenty, ako aj excitačné NIR zdroje, je oveľa ťažšie falšovať ako štandardné fluorescenčné farbivá a UV zdroje [21].

Čiarové kódy sú jedny z unikátnych značiek, ktoré je takmer nemožné falšovať. Čiarový kód je niečo ako odtlačok prsta, ktorý sa používa pri identifikácii objektu. Značky, ktoré obsahujú nanočastice, umožňujú overovateľom pravosti ľahko identifikovať pravosť materiálov pomocou lacných čítačiek a detektorov. Tieto značky môžu byť viditeľné alebo neviditeľné voľným okom. Každá častica je jednoznačne zakódovaná pre jednu aplikáciu, čo poskytuje pozitívnu a bezchybnú identifikáciu. Existujú dve úrovne, a to jednoduchá alebo viacúrovňová. V jednoduchej forme nanočasticové čiarové kódy sú reprezentované jednoznačnou číselnou kódovou sekvenciou. V zložitejšej forme značky poskytujú viac vrstiev bezpečnosti prostredníctvom zabudovania rôznych materiálov. Tieto špeciálne kódy môžu byť pridané do surovín na výrobu daňových známok, bankoviek, bezpečnostných dokumentov, cigariet, liečiv, liehovín, palív a energií, automobilových súčiastok a spotrebných tovarov. Nanočasticové značky môžu byť vo viacerých formách, ako suchý časticový prášok zapracovaný do sypkých materiálov alebo substrátov, plastické materiály a koncentráty, bezpečnostné priadze, nite, atramenty, lepiace fólie. Taktiež sa používajú rôzne nosné materiály, ako plasty, polymery, fólie, papiere, prírodné a syntetické vlákna a tkanivá, kovové materiály, sklo, drevo, keramika a kameň [22].

Pre bezpečnostné tlačiarenské aplikácie sa často používajú NaYF_4 dopované $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ alebo $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ iónmi s kyselinou olejovou ako krycím činidlom v toluéne a metylbenzoáte s polymetylmetakrylátom (PMMA) ako pojivom. Táto zmes sa používa ako rýchle tlačiarenské kódy, tzv. QR kódy. QR kódy vytvorené pomocou súboru AutoCAD a potláčané aerosolovým tryskaním. Značky sú neviditeľné voľným okom, ale sú čitateľné pomocou lasera s blízkym infračerveným žiarením. Ešte vyššia úroveň bezpečnosti bola dosiahnutá pri tlačení modrých a zelených upkonverzných atramentov založených na kombinácii $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ a $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ v jednom QR kóde [21].

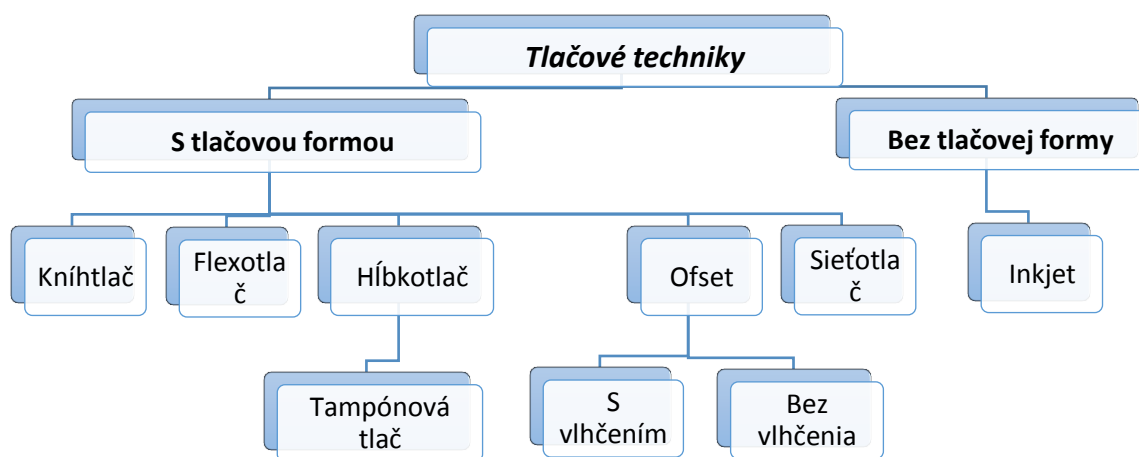
NaYF_4 dopovaný rôznymi lantanoidmi teda môže byť používaný ako viacfarebný čiarový kód. Upkonverzné nanočastice môžu mať aj dve rôzne farebné emisie pri dvoch vlnových dĺžkach. Emisnú farbu je možné zmeniť zmenou frekvencie excitačného lasera. Tieto laditeľné nanočastice môžu byť použité pre zvýšenie ochrany [22].



Obr. 12 Príklady aplikácii upkonverzných nanočastíc [17]

2.3 Materiálová tlač

Materiálová tlač spočíva v nanášaní materiálu na substrát pomocou niektorej z tlačových techník. Farba alebo atrament je pri týchto technikách nahradená funkčnou kvapalinou. Materiálová tlač spočíva v nanášaní materiálu do tenkých vrstiev pomocou tlačových foriem alebo bez pomoci tlačových foriem. Výhodou tlače v tenkých vrstvách je vysoká reprodukovateľnosť, presnosť, produktivita, opakovateľnosť, malá spotreba drahých funkčných kvapalín.



Obr. 13 Klasické tlačové techniky vhodné pre materiálovú tlač

2.3.1 Sieťotlač

Sieťotlač je technika, ktorá používa tlačovú formu. Táto technika má jeden z najrozsiahlejších rozsahov použitia s ohľadom na možné podklady. Je to proces, pri ktorom je atrament pretláčaný cez sito. Ako tlačová forma slúži sieťotlačová šablona. Sito je tvorené rámom, na ktorom je napnutá sieťovina. Najčastejšie používané materiály na sieťovinu sú hodváb alebo kovové vlákna. Sito je upravené tak, aby podľa motívu niektoré časti boli priechodzie, iné nepriechodzie. Pokiaľ chceme tlačiť viacfarebný motív, musíme mať pre každú farbu vlastné sito. Motív sa na sito nanáša rôznymi metódami, najčastejšie je to fotomechanická metóda. Na výrobu šablón sa používajú výhradne sieťotlačové emulzie s diazo-senzibilizáciou. Po potiahnutí siete týmto materiálom a sušení, sa potiahnutá strana vystaví UV žiareniu. UV svetlo vytvrdzuje emulziu filmu na požadovaných miestach. Nevytvrdené časti potom môžu byť ľahko odstránené prúdom vody. Potom nasleduje proces sušenia [23].

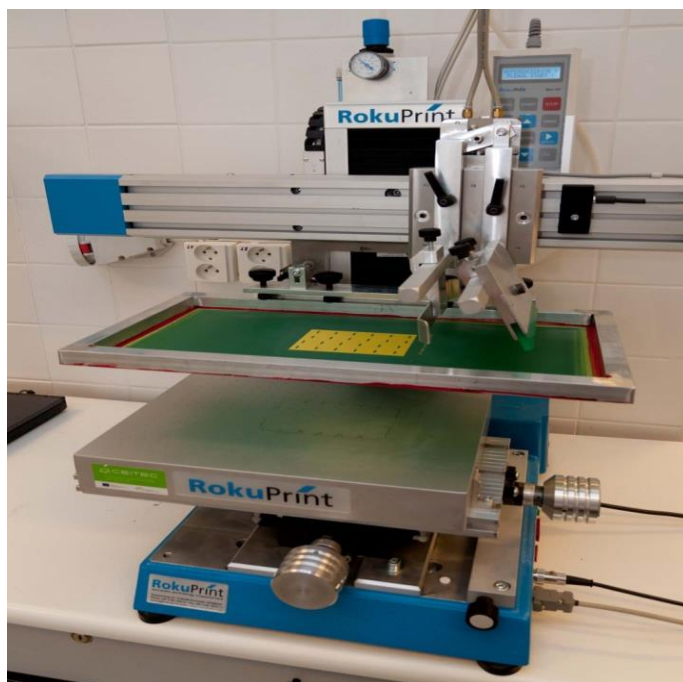
Pri tejto technike tlače sa používa široká škála atramentov s rôznymi fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. Viskozita týchto atramentov musí byť prispôsobená požadovanej farbe, hrúbke vrstvy a jemnosti sieťoviny. Sušenie prebieha odparením prchavého rozpúšťadla. Pre sieťotlač je charakteristická možnosť prenosu hrubej vrstvy 12 μm a viac [23].

Existujú 3 typy sieťotlače:

- plochá metóda (flat to flat),
- flat to round,
- rotačná metóda (round to round).

Plochá metóda (flat to flat)

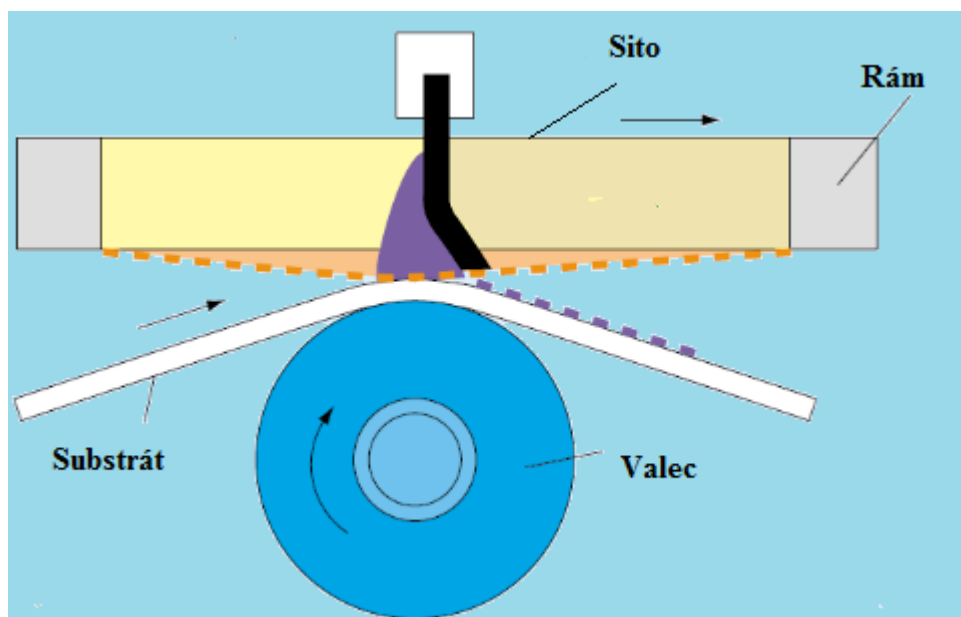
Tlačová platňa aj tlačový substrát sú ploché. Atrament sa na tlačový substrát prenáša cez otvory sita pomocou pohybujúcej sa stierky [23].



Obr. 14 Sieťotlačový stroj na plochú tlač

Flat to round metóda

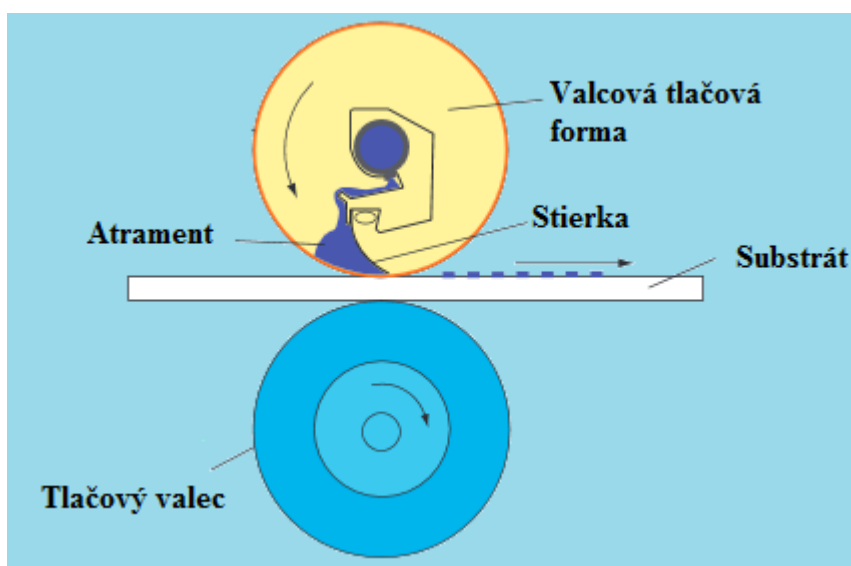
Tlačová doska je plochá a tlač na substrát sa vykonáva pomocou rotačného valca. Tlačová doska a tlačový valec sa pohybujú synchronne v jednom smere a atrament sa prenáša cez sito pomocou stierky. Tento proces sa používa na tlačenie plechoviek a loptičiek a na materiály so zakrivenou plochou [23].



Obr. 15 Schématické znázornenie metódy flat to round [23]

Rotačná metóda (Round to round)

Tlačová forma je valcová. Tlačová forma, podklad a valec sa pohybujú synchronne. Atrament sa nanáša z vnútra cez valcovú tlačovú formu na substrát.



Obr. 16 Schématické znázornenie rotačnej metódy [23]

2.3.2 Tampónová tlač

Tampónová tlač sa označuje ako nepriama tlačová technika hĺbkotlače a používa sa najmä na tlač nerovných a náročných povrchov. Je to univerzálny spôsob tlače s prakticky neobmedzeným potenciálom, najčastejšie používaným na dekoráciu 3D materiálov v priemyselných výrobných procesoch.

Tampóny sú silikónové pečiatky, ktoré sa vyrábajú v rôznych tvaroch, tvrdostiach a kvalitách. Tampón je založený na báze silikónovej gumy, ktorý nesie tlačový obraz posunutím atramentu do tlačovej formy (klišé) so zahĺbenými prvkami, ktorá je vyrobená fotochemickou metódou na fotoreziste na oceľovom plechu alebo leptaním nerezového plechu. Materiál musí byť flexibilný, aby bol prenos tlačového obrazu presný. Tampón môže byť použitý pre rôzne druhy atramentov a obrázkov.

Všetky štandardné tvary tampónov majú spoločnú vlastnosť, a to tlačový povrch je klenutý a boky sú naklonené smerom k stredu. Klenutý vrch pomáha prenosu atramentu, zatiaľ čo šikmé strany dávajú podložke potrebnú stabilitu na dosiahnutie presného tlačového obrazu.

Tvary tampónov:

- okrúhly tvar,
- uhlový tvar,
- rozšírený tvar,
- špeciálny tvar.

Okrúhly tvar

Ideálnym tvarom je polkruhový špicatý tampón. Tento tvar je rovnako rozložený na každú stranu a preto nemôže byť zachytený vzduch medzi tampónom a povrchom atramentového filmu. Tampón tohoto tvaru môže zachytiť atrament z platne a dobre ho preniesť na výrobok.

Uhlový tvar

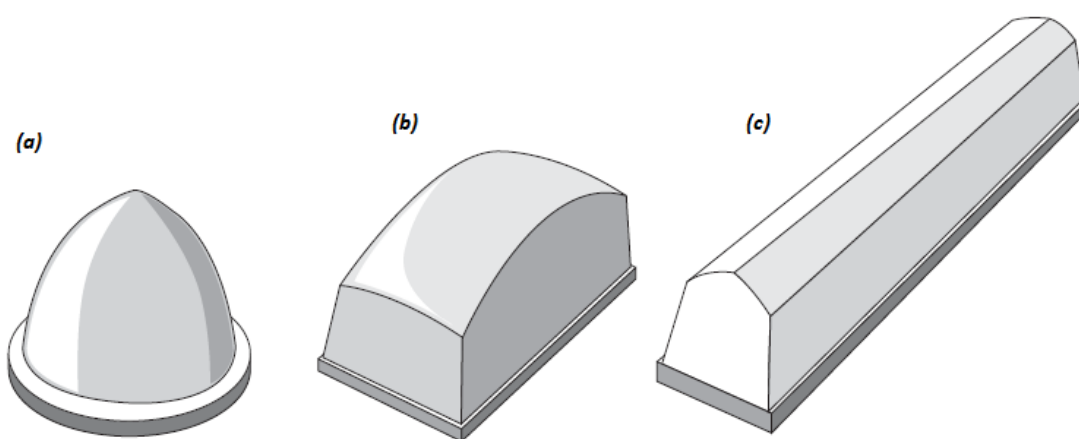
Tento tvar tampónu nie je možné použiť pre všetky obrazy. Pomocou tohto tampónu je možné tlačiť obrazy, ktoré majú hranaté a rozšírené tvary. Pri uhlových tvaroch tampónu je tiež dôležité snažiť sa mať tampón s viac špicatým stredom, aby sa mohol dosiahnuť dobrý výsledok obrazu.

Rozšírené tvary

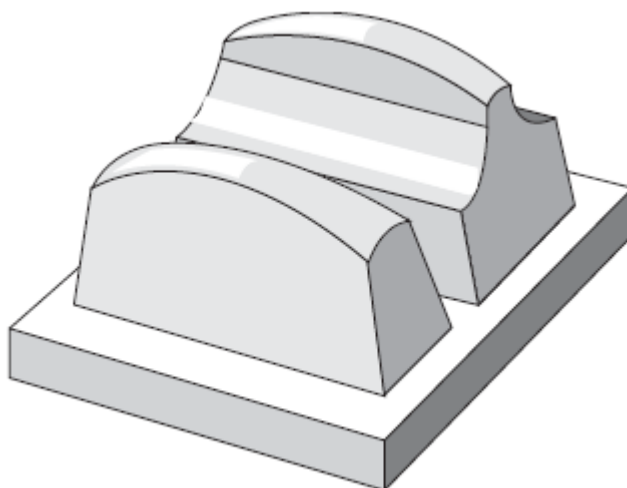
Rozšírené tlačové tampóny majú zvyčajne horší výsledok tlače, pretože valcovanie sa môže uskutočniť iba na dvoch stranách. Rozšírené tampóny, ktoré sú zaoblené na vrchole, majú za následok zlé tlačenie v zaoblenej oblasti.

Špeciálne tvary

Mnohí výrobcovia majú rôzne štandardné tvary na sklade, často je však potrebné vyrábať špeciálne tvary pre špeciálne aplikácie. Najprv sa skúšajú pre tlač štandardné tvary a pokiaľ výsledky nie sú uspokojivé, vyrábajú sa špeciálne tvary tampónov. Tieto druhy tampónov sú najdrahšie, pretože ich výroba je veľmi náročná a zdĺhavá. Často sa musia testovať rôzne tvary pre dosiahnutie požadovaných výsledkov.



Obr. 17 Tvary tampónov: (a) okrúhly tvar, (b) rozšírený tvar, (c) uhlový tvar



Obr. 18 Príklad špeciálneho tvaru tampónu

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Chemikálie, zariadenia a software

3.1.1 Chemikálie

- Upkonverzné častice (UCP) – frakcia pod 25 μm , frakcia 25–40 μm
- Dowanol PM
- Roztok polyméru M (sušina = 30,90%)
- Roztok polyméru M1 (sušina = 34,69%)
- Roztok polyméru N (sušina = 31,09%)
- Roztok polyméru F (sušina = 28,23%)
- Matovadlo (SiO_2)
- Zmes oxidov lantanoidov (La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+}) vo forme 40% suspenzie

3.1.2 Zariadenia

- Sieťotlačový stroj Rokuprint SD05
- Tampónový stroj TecaPrint HM 101
- Leskomer BYK Gardner Micro-Tri-Gloss
- NIR laser – Roithner laser technik PSU-III-LED
- Vláknový spektrometer Red Tide USB650, Ocean Optics
- Sústava sít na oddelenie veľkosti zŕn
- Analytické váhy Sartorius

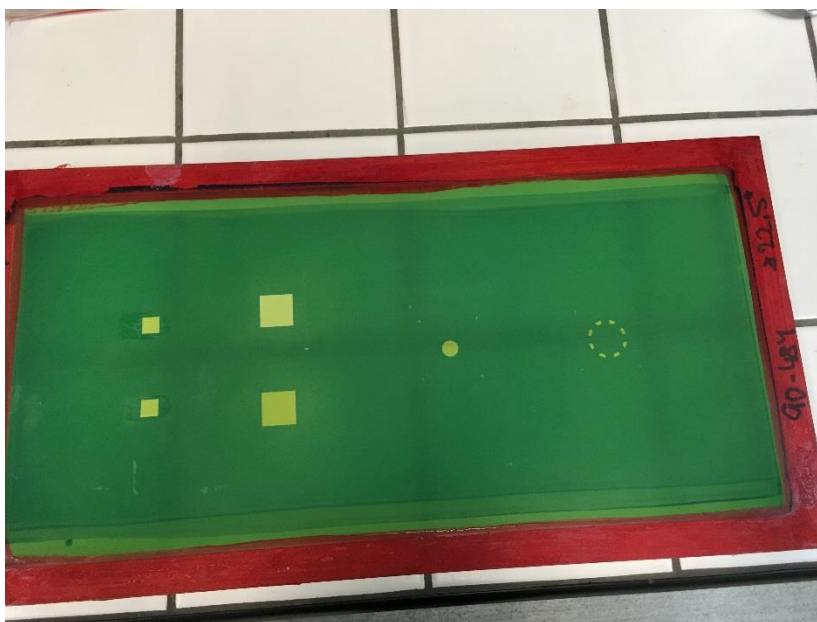
3.1.3 Software

- Microsoft Word 2016, 32 bitová verzia
- Microsoft Excel 2016, 32 bitová verzia
- Origin 2018b
- OceanView 1.6.7, Ocean Optics

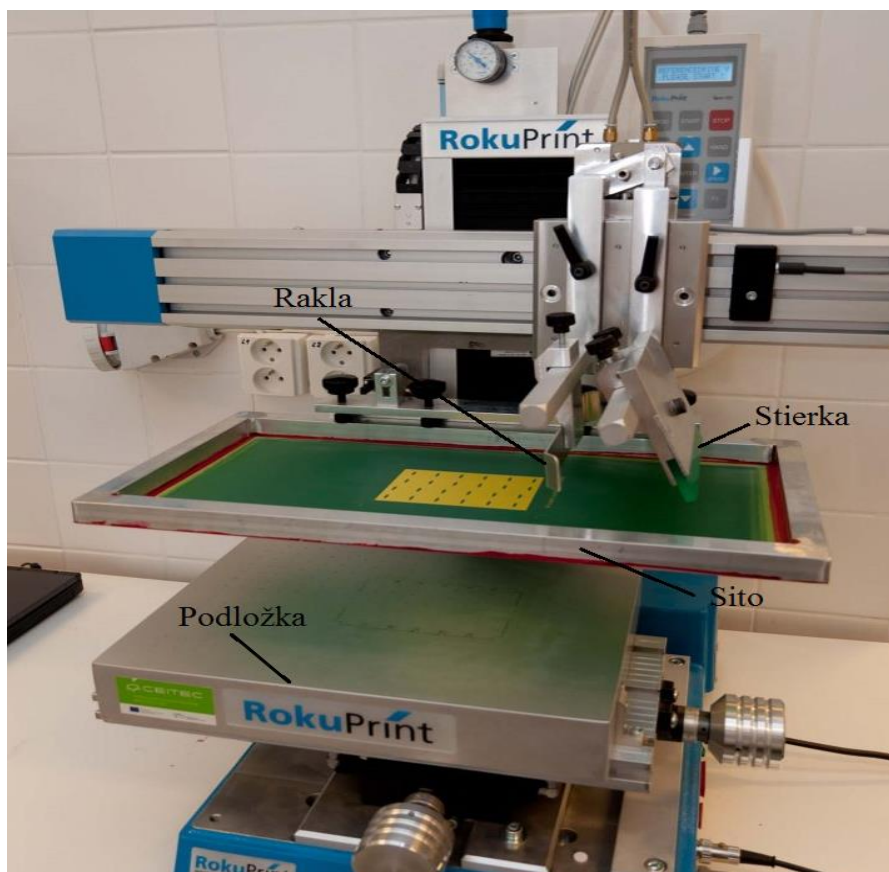
3.2 Siet'otlačová technika tlače

Na tlač vzoriek sa používal stroj na siet'otlač Rokuprint, na ktorý sa pripevňovalo sito 90-48 Y. Toto označenie znamená, že hustota vlákien na cm je 90, hrúbka vlákien je 48 μm a jako podklad bola použitá siet'ovina žltej farby (Y=Yellow). Boli použité rámy z hliníkovej zliatiny, ktoré sa vyznačujú dostatočnou pevnosťou, ľahkosťou a dlhou životnosťou. Pre výplň sít bola použitá polyesterová siet'ovina. Motívom pre našu tlač bol štvorček o rozmeroch 2×2 cm.

Siet'ovina je náchylná na mechanické poškodenie, čo sa môže prejaviť ako dierka alebo bude jedno či dve vlákna chýbať, čo bude pripomínať "očko na punčochu". Siet'ovinu preto treba skladovať a prepravovať tak, aby neprišla do styku so žiadnymi ostrými predmetmi. Taktiež negatívny vplyv môže mať aj vlhkosť, preto je potrebné sito po použití vždy dobre vyčistiť a vysušiť. Ďalším negatívnym vplyvom sú prachové častice, ktoré sa môžu usádzať medzi vláknami, preto je dobré vždy pred použitím sito poriadne očistiť.



Obr. 19 Sito 90-48 Y používané pri tlači



Obr. 20 Sieťotlačový stroj

Po dôkladnom vyčistení sita a nastavení sieťotlačového stroja sa vzorka ešte raz poriadne premiešala, vyliala na šablonu a pri 50% rýchlosti boli pretláčané štvorčky na špeciálny ISO papier. Na každý papier sa z každej vzorky vytlačili štyri štvorčky.

Teoretický objem prenesenej farby pre sito 90-48 Y:

$$V = 19,2 \text{ cm}^3/\text{m}^2$$

3.2.1 Príprava vzoriek

Na prípravu vzoriek sa používal upkonverzný pigment s frakciou pod 25 μm a roztok polyméru (M, M1, N a F). Na analytických váhach sa navážilo 10 g roztoku polyméru a pridal sa upkonverzný prášok. Zmes bola dôkladne premiešaná špachtličkou, aby sa čo najviac zhomogenizovala.

3.2.2 Tlač vzoriek

Vzorky boli tlačené pomocou sieťotlačového stroja Rokuprint. Pre tlač bolo použité sito 90-48 Y. Následne bol nastavený stroj na tlač, kde výška sita od substrátu bola 2 mm, rýchlosť posunu stierky bola nastavená na 50% z možnej rýchlosti stierky na stroji. Po nastavení stroja boli vzorky pretláčané na špeciálny ISO papier, kde na 1 arch boli tlačené štyri štvorčky o rozmeroch 2×2 cm. Jednotlivé výťažky mali rozstup medzi pretláčaním 1,5 s.

3.2.3 Experimenty

- Roztok polyméru M a množstvo UCP od 80–320 mg s odstupom 20 mg (80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300 a 320 mg),
- roztok polyméru M a 320 mg UCP,
- roztok polyméru M, M1 a N s 260 mg UCP.

Príprava a tlač vzoriek vid' 3.2.1, 3.2.2.

- Roztok polyméru M, 260 mg UCP a 2 g ekvisignálnej zmesi 4 (ESS 4).

Príprava vzoriek vid' 3.2.1. Tlač 1–15 vrstiev vid' 3.2.2. Po pretlačení štvorčeka sa dal výtlačok sušiť na tepelnú platňu vyhriatu na 90°C. Do suchého výtlačku bol pretláčaný ďalší výtlačok.

- 8 g roztoku polyméru M, F a rôzne množstvo matovadla t. j. 0; 1; 1,5; 2; 2,5 a 3% (0; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20 a 0,24 g).
- Roztok polyméru F, 260 mg UCP, rôzne množstvo oxidov kovov (La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} a Dy^{3+}) 30, 60, 90, 120 a 150 mg dovážených do 2 g downolom PM

Príprava a tlač vid' 3.2.1, 3.2.2.

3.3 Tampónová technika tlače

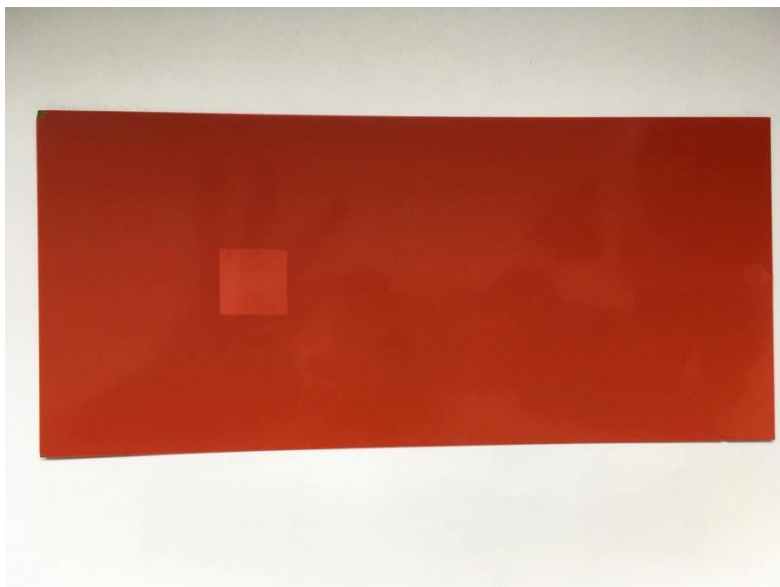
Tampónová tlač sa od sieťotlače líši hlavne hrúbkou natlačenej vrstvy. Vrstva pri tampónovej tlači je oveľa tenšia ako pri sieťotlači a zatiaľ čo pri sieťotlači hrúbku natlačenej vrstvy je možné regulovať, pri tampónovej tlači je to obmedzené. Ďalším rozdielom medzi týmito technikami je, že pri tampónovej tlači sa používajú rozpúšťadlá, ktoré sa rýchlo odparujú a tým sa zmení povrchové napätie, dochádza ku zahusteniu vzorky a lepšiemu prenosu na substrát.



Obr. 21 Tampónový stroj

Ako tampóny sa používajú silikónové materiály, ktoré môžu byť rôznych tvarov a veľkostí. Tampóny sa vyznačujú dobrými antistatickými vlastnosťami, nízkou bobtnavosťou a dobrou životnosťou. Tvrdosť sa volí podľa motívu a tvaru potlačovaných predmetov. Pri našej tlači bol použitý guľovitý tampón StarX.

Pre túto tlač boli použité ako podložky tzv. oceľové kliše s fotorezistom, ktoré sa líšia hĺbkou šablony a rastrom. Oceľové plechy môžu byť rôznej hrúbky od 0,5 mm, ktoré sú vhodné pre menšie a stredné náklady (desiatky tisíc výtlačkov) a doskové (7, 8, 9 a 10 mm), ktoré sú doporučované pri masovej produkcii (stovky tisíc výtlačkov).



Obr. 22 Používané fotopolymérne kliše

3.3.1 Príprava vzoriek

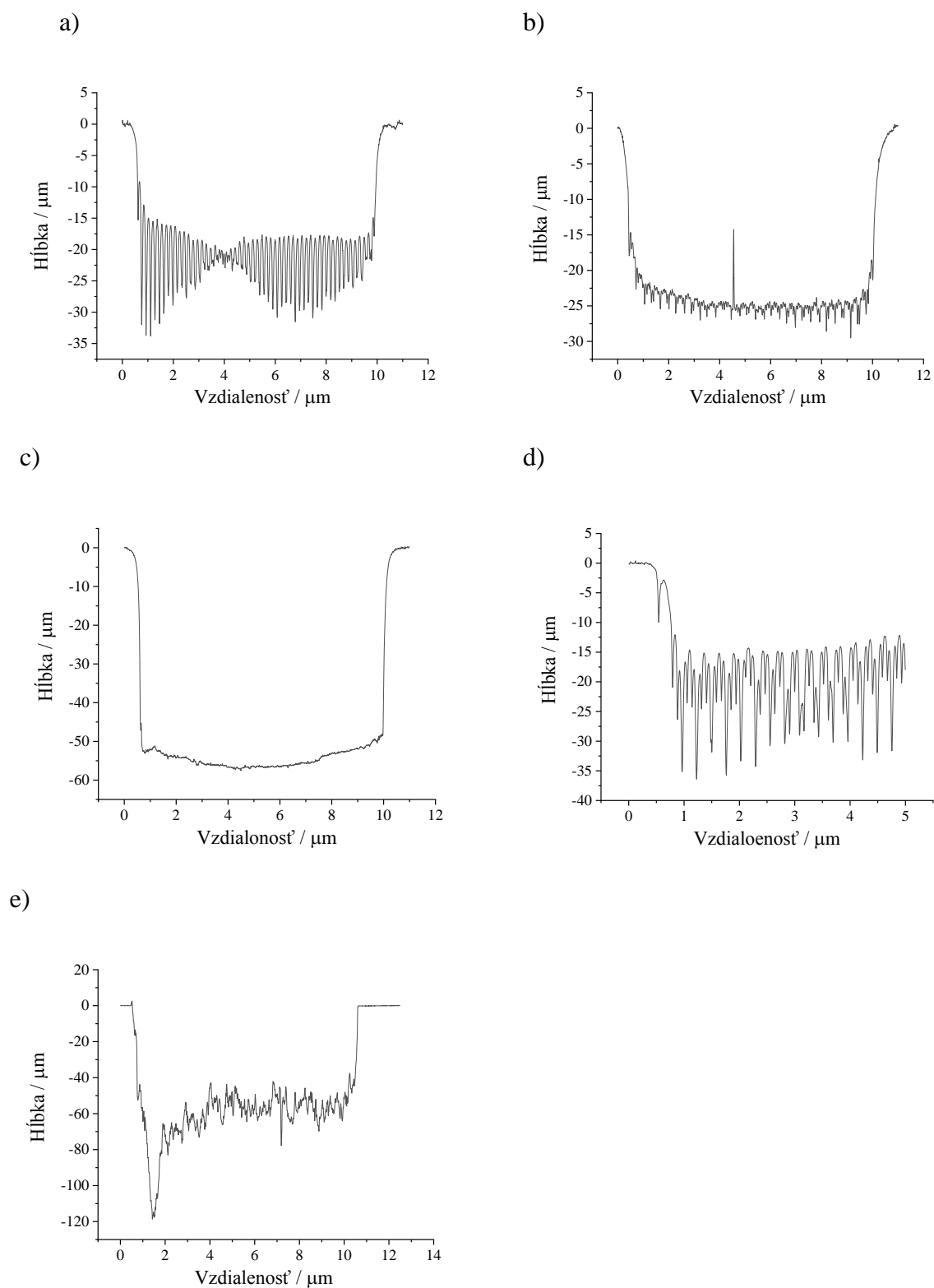
Na prípravu vzoriek sa používalo 10 g roztoku polyméru (M, F), 260 mg UCP frakcie pod 25 μm alebo frakcie 25–40 μm . Zmes bola následne dôkladne premiešaná špachtličkou pre zhomogenizovanie. Z takto pripravenej zmesi boli následne odobraté 2 g, do ktorých bolo pridané rôzne množstvo dewanolu PM. Táto zmes bola opäť čo najlepšie premiešaná špachtličkou.

3.3.2 Tlač vzoriek

Vzorka bola tlačená na tampónovom stroji za použitia rôznych druhov kliše. Kliše bolo upevnené pomocou skrutiek na podložku. Do zásobníka bola naliata celá vzorka, ktorá bola posunom rakle prenášaná do šablony (štvorček alebo kolečko), následne bola vzorka zo šablony nabratá na tampón a prenesená na papier. Tlačilo sa na špeciálny ISO papier. Ak boli tlačené kolieska, tak na 1 arch bolo pretláčaných 10 koliesok a ak boli tlačené štvorčky, na 1 arch papiera boli pretláčané 4 štvorčky.

3.3.3 Charakteristika klišé a ESS

Pre charakterizáciu fotopolymérnych klišé boli jednotlivé klišé premerané profilometrom. Z dát boli zistené hĺbky šablón, výšky rastrov a taktiež boli vypočítané teoretické objemy prenesej farby pri tlači.



Obr. 23 Grafické znázornenie profilov jednotlivých klišé. a) fotopolymérne klišé č. 1, b) fotopolymérne klišé č. 2, c) fotopolymérne klišé č. 3, d) fotopolymérne klišé č. 4, e) sklenené klišé

Vzorový výpočet teoretického objemu prenesenej farby pre fotopolymérne klišé č. 1:

$$V = S \times h = \frac{\pi \times d^2}{4} \cdot h = \frac{3,14 \times 1^2}{4} \cdot 21,45 \cdot 10^{-4} = 16,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$$

Tab. 2 Charakteristika fotopolymérneho klišé

	Hĺbka (μm)	Výška rastru (μm)	Teoretický objem farby / 10 ⁻² cm ³
1	33	15	16,8
2	27	5	19,3
3	55	-	43,2
4	35	20	78,3
Sklenené klišé	75	30	2,5

Tab. 3 Tabuľka zloženia ekvisignálnych zmesí

	ESS 4		ESS 6		ESS 7	
Oxid prvku	m (g)	w (%)	m (g)	w (%)	m (g)	w (%)
La	4,3	8,65	12,05	24,10	13,63	27,26
Sm	4,4	8,85	9,64	19,28	8,92	17,84
Gd	5,0	10,06	8,03	16,06	7,43	14,86
Dy	5,0	10,06	8,03	16,06	7,43	14,86
Nb	31,0	62,37	12,25	24,50	12,59	25,18

3.3.4 Experimenty

- Zmes s roztokom polyméru M s UCP frakcie pod 25 μm, do 2 g zmesi rôzne množstvo dawanolu PM (0,5; 1; 1,5 a 2 g), fotopolymérne klišé č. 1, 2 a 3.

Príprava a tlač vzoriek vid' 3.3.1, 3.3.2.

- Roztok polyméru M, UCP frakcie pod 25 μm, do 2 g zmesi 0,5 g dawanolu PM, sklenené klišé.

Príprava a tlač vid' 3.3.1, 3.3.2. Menila sa dotyková poloha tampónu od 5,85 cm do 5,55 cm s krokom 0,1 cm t. j. 5,85; 5,75; 5,65 a 5,55 cm.

- Roztok polyméru F, UCP frakcie pod 25 μm , 0,5 g dowanol PM, fotopolymérne klišé č. 3,
- roztok polyméru M, UCP frakcie pod 25 μm , 0,5 g dowanol PM, rôzne množstvo matovadla (0,04; 0,10 a 0,16 g), fotopolymérne klišé č. 3,
- roztok polyméru M, UCP frakcie 25–40 μm , 0,5 g dowanol PM, fotopolymérne klišé č. 1 a 2 a sklenené klišé,
- roztok polyméru M, UCP frakcie pod 25 μm , 0,5 g dowanol PM, oceľové klišé č. 1 a 2 a sklenené klišé.

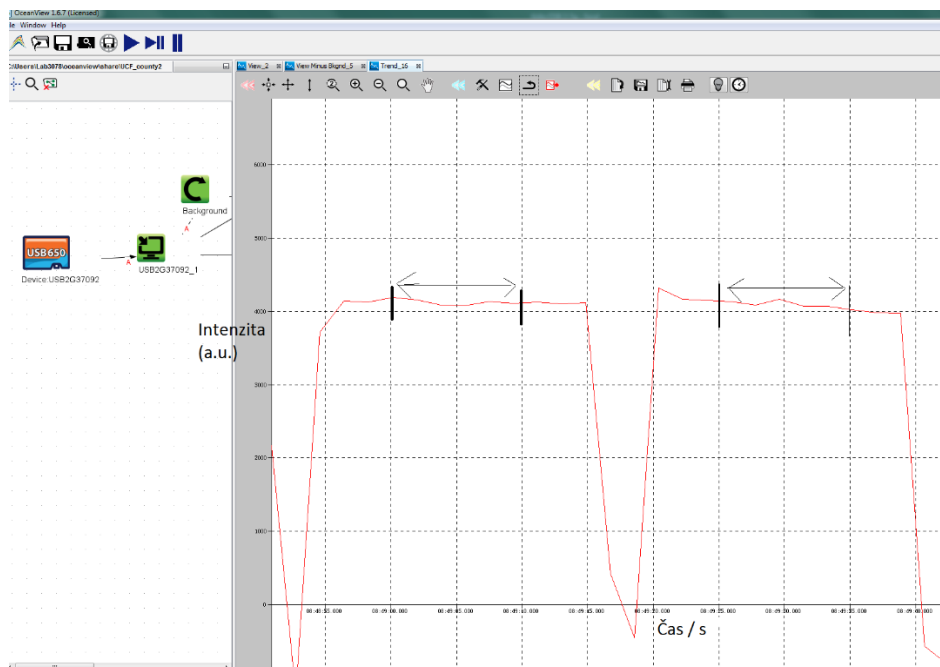
Príprava a tlač vzoriek vid' 3.3.1, 3.3.2.

- Roztok polyméru M, UCP frakcie pod 25 μm , 2 g ESS 3, 0,5 g dowanol PM, fotopolymérne klišé č. 3,
- roztok polyméru F, UCP frakcie pod 25 μm , rôzne množstvo ESS 6, ESS 7 a ESS 8 (3; 3,5; 4; 4,5 a 5 g), rôzne množstvo dowanolu PM (0,42; 0,39; 0,36; 0,33 a 0,30 g), fotopolymérne klišé č. 4,

Príprava a tlač vzoriek vid' 3.3.1, 3.3.2.

3.4 Meranie v programe OceanView

Meranie prebiehalo v programe OceanView. V tomto programe sa meria intenzita signálu. Priemerná intenzita signálu sa meria v rozmedzí vlnových dĺžok 544–564 nm. Metóda bola nastavená tak, že spektrum bolo nastavené na hodnoty 300, 3 3. View minus background bol nastavený za použitia 5 ISO papierov na sebe a stlačila sa žiarovka na uloženie backgroundu. Strip chart v druhej záložke sa kliklo na "after every scan" a nastavila sa cirkulácia na 900 s. Následne sa kliklo na "integrate", kde sa nastavila vlnová dĺžka 544–564 nm a dalo sa dokončiť. Na **Obr. 25** si môžeme všimnúť pomôcku na držanie, ku ktorej sú pripojené dve optické vlákna, z ktorých jedno je pripojené na NIR laser a druhé je pripojené na vláknový spektrometer Red Tide USB650 (**Obr. 26**). NIR laser bol priložený na merané miesto podobu 25 s. Každý vytlačený štvorček sa meral na piatich rôznych miestach. Z nameraných hodnôt pre každé miesto na výtlačku bolo vybraných 5 prostredných hodnôt. Každý štvorček bol meraný na piatich rôznych miestach, a teda dohromady z jedného štvorčeka bolo vybraných 25 intenzít. Pre jednu vzorku boli merané týmto spôsobom 4 štvorčeky, to je 4×25. Dokopy teda bolo vybraných 100 hodnôt pre jednu vzorku, z ktorých bol vypočítaný priemer a smerodajná odchýlka. Namerané intenzity boli spracované a vyhodnotené v programe Microsoft Excel.



Obr. 24 Príklad spektra meranej vzorky v programe OceanView

Na **Obr. 24** je znázornené meranie vzorky v programe OceanView, kde šípkami je znázornená oblasť, z ktorej po ustálení signálu bolo vybraných 5 hodnôt z jedného miesta a to sa opakovalo na 5 rôznych miestach pri jednom výťlačku a následne boli výsledky štatisticky spracovávané.



Obr. 25 Príklad merania intenzity signálu UCP pomocou NIR lasera



Obr. 26 Vláknový spektrometer Red Tide USB650



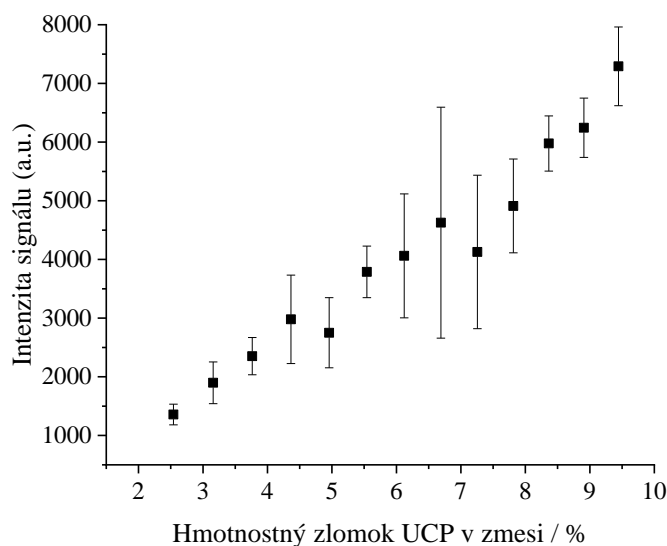
Obr. 27 NIR laser

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Siet'otlač

4.1.1 Škála UCP

Ako prvé bola robená škála vzoriek s rôznym množstvom upkonverzného pigmentu od 80–320 mg frakcie pod 25 μm s 10 g roztoku polyméru M. Tieto hmotnosti sa prepočítali na hmotnostné zlomky v sušine polyméru M a bola vynesená grafická závislosť.



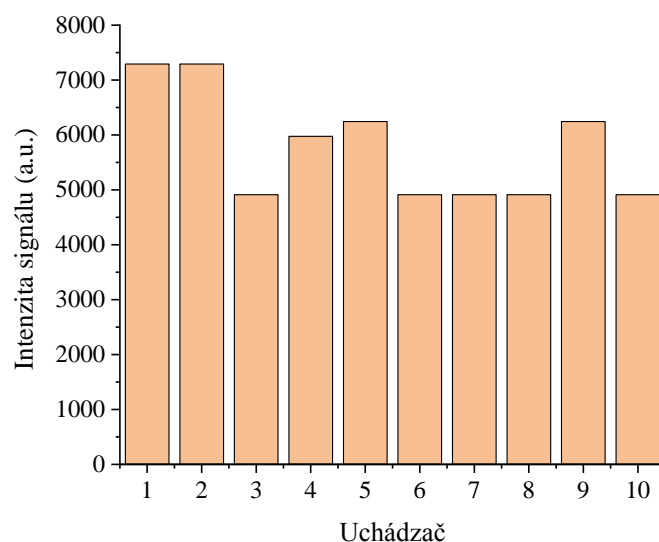
Obr. 28 Závislosť intenzity signálu na hmotnostnom zlomku UCP v sušine polyméru M

Z Obr. 28 vyplýva, že závislosť je lineárna s narastajúcim množstvom upkonverzného pigmentu.

4.1.2 Vizualný test

Cieľom vizuálneho testu bolo minimalizovať množstvo upkonverzného pigmentu pre maximálne pozorovateľnú intenzitu luminiscencie.

Účastníci pozorovali luminiscenciu a porovnávali intenzitu luminiscencie pre jednotlivé výtlačky, ktoré obsahovali UCP od 80–320 mg.. Vizuálneho testu sa zúčastnilo 10 osôb vo vekovom rozmedzí 20–60 rokov, z toho bolo 8 žien a dvaja muži. Na pozorovanie luminiscencie používali laser vyžarujúci v NIR oblasti a sledovali zeleno–žltú lumiscenciu.

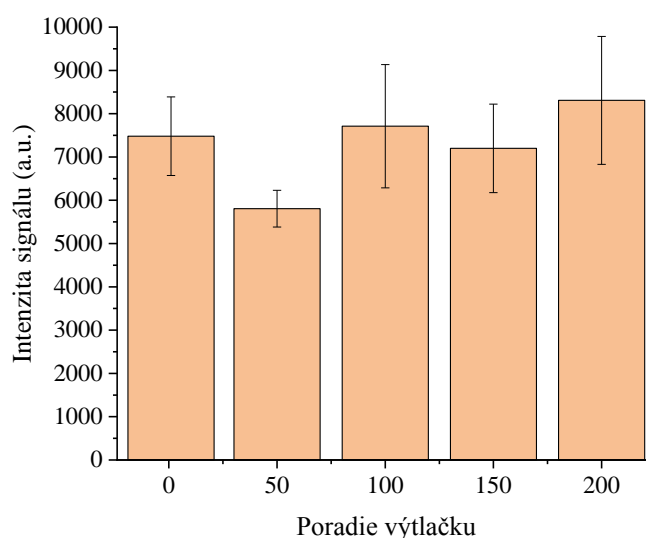


Obr. 29 Graf závislosti intenzity signálu na pozorovateľovi

Pomocou tohoto testu bolo zistené, že väčšine pozorovateľov, tj. 5 (z toho 4 ženy a 1 muž), sa intenzita signálu zdala rovnaká od 4912 a.u., čo zodpovedá 260 mg upkonverzného pigmentu. Z toho vyplýva, že stačí do 10 g laku pridať 260 mg UCP frakcie pod 25 μm , aby bola odozva signálu dostatočne viditeľná. Pri ďalšom pridaní UCP už nie sme schopní okom rozlíšiť rozdiel intenzít signálov.

4.1.3 Opakovaná tlač UCP

V tomto experimente bolo tlačných 200 štvorčekov zmesi 10 g roztoku polyméru M s 320 mg UCP frakcie pod 25 μm na špeciálny ISO papier. Merala sa intenzita signálu UCP v každom 50. výtlačku a zisťovalo sa, či sa nám pri opakovanej tlači vzorky mení intenzita signálu so zvyšujúcim počtom opakovaní, a teda či sa prenáša rovnaké množstvo upkonverzného pigmentu na každý výtlačok..

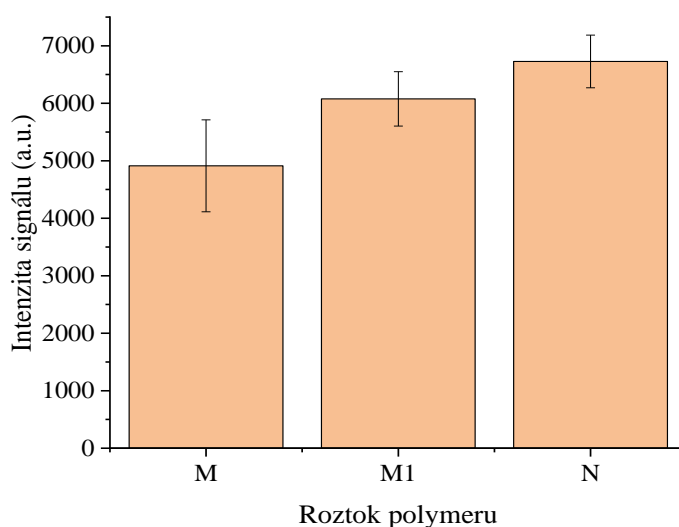


Obr. 30 Graf závislosti intenzity signálu na poradí výtlačku

Z **Obr. 30** vyplýva, že pri opakovanej tlači sa intenzita signálu rapídne nelíši, a teda dochádza k približne rovnakému prenosu upkonverzného pigmentu. Na 50. štvorčeku nám intenzita signálu klesla, preto bol premeriavaný signál na 49. a 51. štvorčeku a zistilo sa, že intenzity sú podobné, takže pri 50. štvorčeku pravdepodobne došlo k chybe pri tlači.

4.1.4 Porovnanie lakov

Na tento experiment boli použité 3 druhy roztokov polymérov s 260 mg UCP frakcie pod 25 μm . Cieľom tohto experimentu bolo zistiť, či sa intenzita signálu UCP mení v závislosti na type roztoku polyméru.



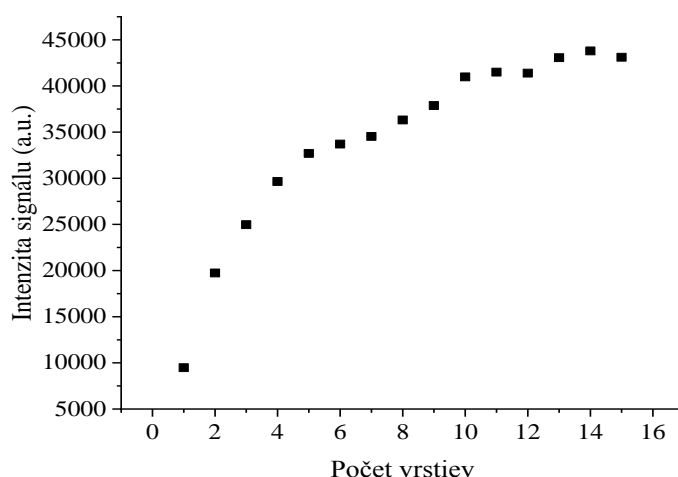
Obr. 31 Graf závislosti intenzity signálu na type laku

Zistilo sa, že typ roztoku polyméru rapídne ovplyvňuje intenzitu signálu UCP. Najvyššiu intenzitu mal roztok polyméru N a druhú M1, no s oboma bola manipulácia veľmi náročná

a po dlhšej dobe začali vzorky zasychať na site a sieťovať sa. Najhoršia manipulácia bola s roztokom polyméru M1. Naopak manipulácia so vzorkou, ktorá obsahovala roztok polyméru M bola bez problémov a preto sa roztok polyméru M javí ako najvhodnejší pre použitie.

4.1.5 Vrstvenie

Pri tomto experimente bol použitý roztok polyméru M s 260 mg UCP frakcie pod 25 μm a 2 g ekvisignálnej zmesi 4. Bolo natlačených 1–15 výtláčkov zo vzorky na seba a zisťovalo sa, ako sa mení intenzita signálu so zvyšujúcim sa množstvom UCP vo výtláčku.

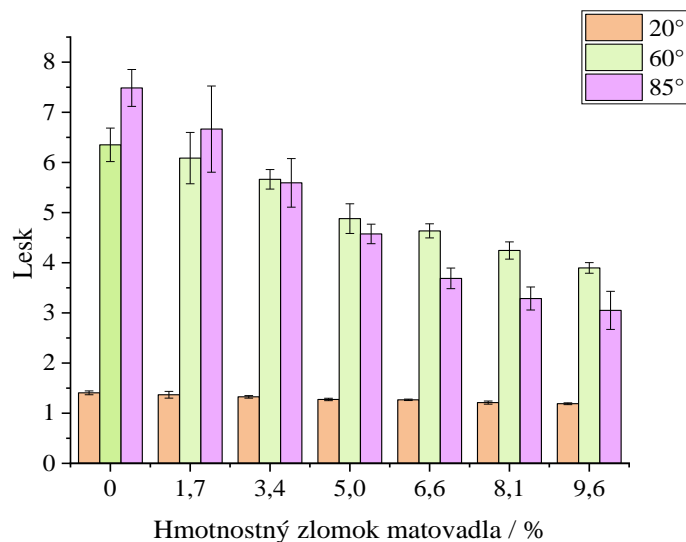


Obr. 32 Graf závislosti intenzity signálu na počte vrstiev

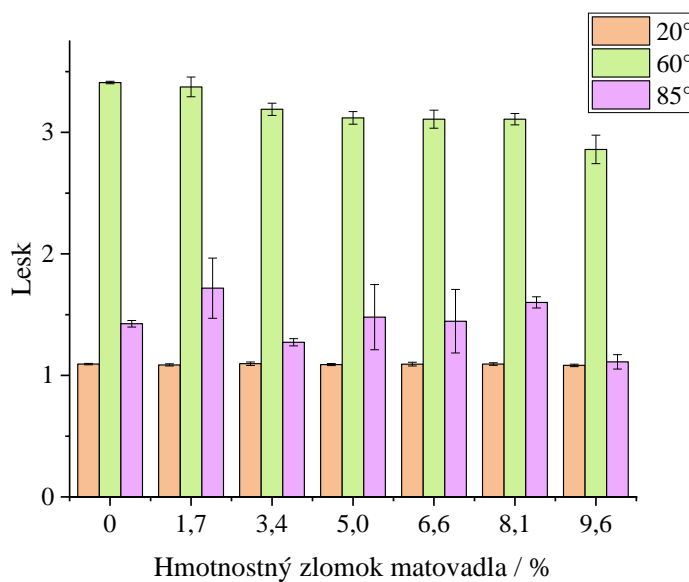
Na základe tohto merania sa zistilo, že intenzita signálu UCP vo výtláčku narastá exponenciálne a od 13. vrstvy sa nám signál ustaluje. Intenzita sa nám ustaluje, pretože upkonverzný pigment je vo vzorke tlmený pojivom.

4.1.6 Lesk roztokov polymérov

Ako ďalšie boli skúmané lesky roztokov polymérov v závislosti na množstve matovadla a samotné lesky roztokov polymérov. Boli použité 8 g z 2 druhov roztokov polymérov M a F a rôzne množstvo matovadla (0; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20 a 0,24 g). Vzorky s matovadlom boli natlačené štandardne vid' 3.2.2 a meranie lesku prebiehalo pomocou prístroja Leskomer BYK Gardner Micro-Tri-Gloss, kde bol prístroj priložený na štvorček a lesk bol meraný pri troch uhloch, a to 20°, 60° a 85°. Merané vzorky boli vytlačené na špeciálnom ISO papieri a na Whatman 1 (filtračný papier Cat NO 1001-185, s priemerom 185 mm). Čím bola hodnota lesku vyššia, tým bol lesk výtláčku väčší.

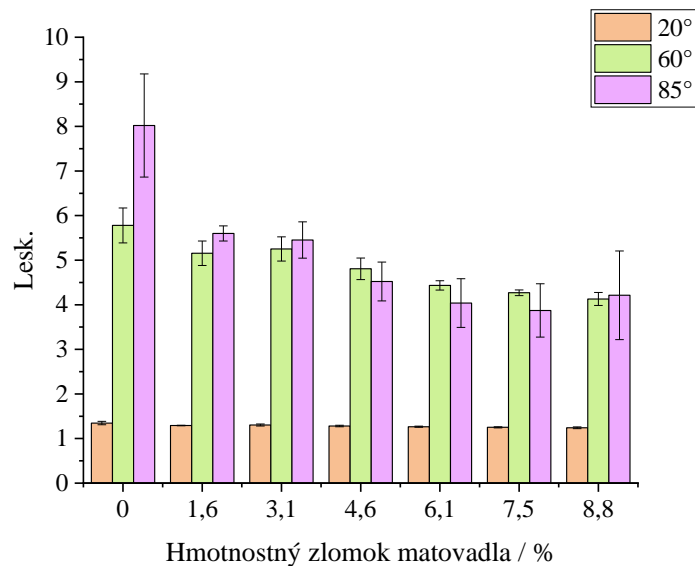


Obr. 33 Závislosť lesku na hmotnostnom zlomku matovadla v sušine pre roztok polyméru F vytlačený na ISO papieri

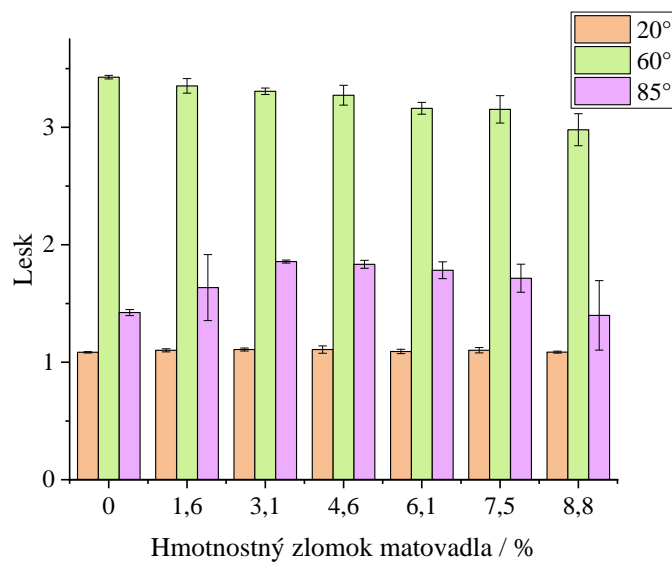


Obr. 34 Závislosť lesku na hmotnostnom zlomku matovadla v sušine pre roztok polyméru F vytlačený na Whatman

Zatiaľ čo z **Obr. 33** vyplýva, že čím viac pridáme matovadla, tým viac nám klesne lesk vzoriek vytlačených na ISO papieri pre všetky merané uhly, u Whatmana tomu tak nie je a lesky sú približne rovnaké bez vplyvu pridaného matovadla. To môže byť spôsobené tým, že Whatman je drsnejší a matovadlo nám vzorky nedokáže tak zmatniť, pretože preniká do hĺbky papiera.

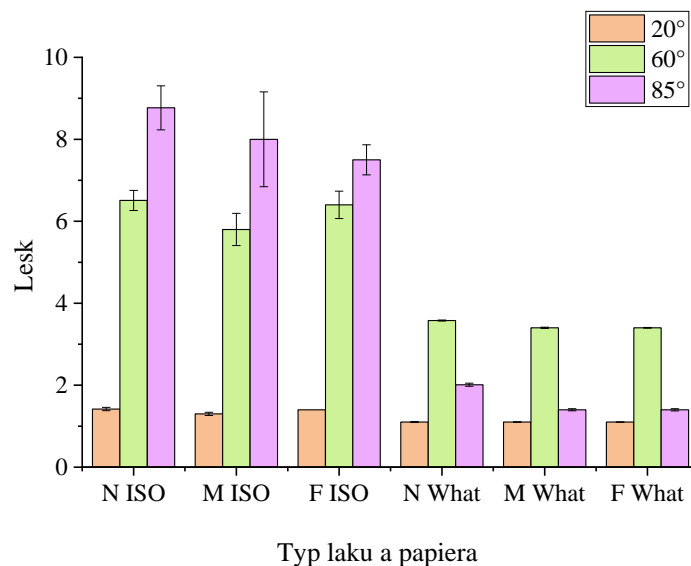


Obr. 35 Závislosť lesku na hmotnostnom zlomku matovadla v sušine pre roztok polyméru M vytlačený na ISO papier



Obr. 36 Závislosť lesku na hmotnostnom zlomku matovadla v sušine pre roztok polyméru M vytlačený na Whatmanovi

Pre roztok polyméru M platí to isté čo pre roztok polyméru F pri tlači na Whatman. Lesk pri tlači na ISO papier sa nám znižoval, pre uhly 65 a 80°, no od pridania 1,5% do 3% matovadla sa nám lesky už nemenili. Z toho vyplýva, že nemá význam pridávať vyššie množstvá matovadla do vzorky ako 1,5%.

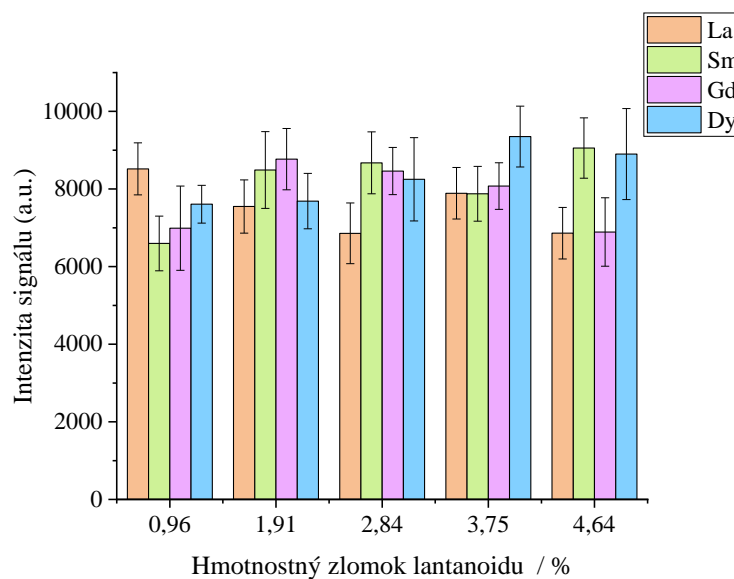


Obr. 37 Porovnanie lesku lakov na type laku a papiera

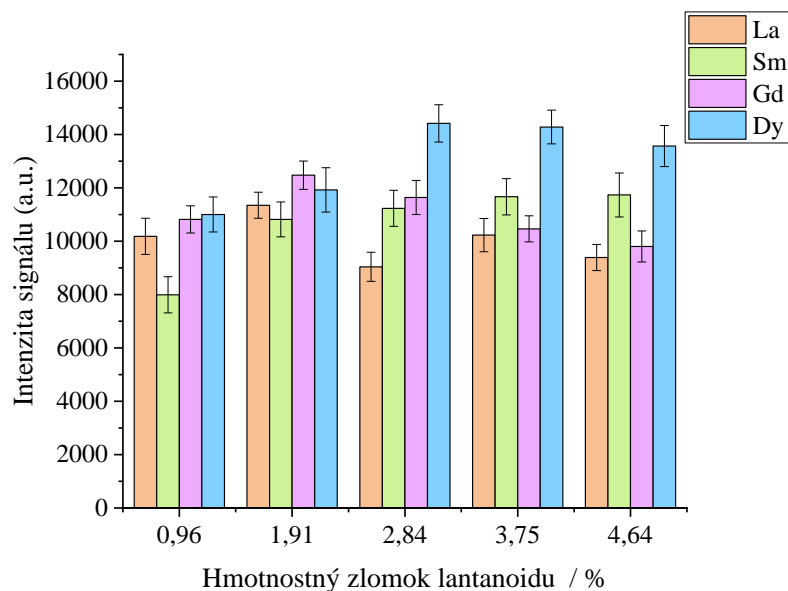
Na **Obr. 37** je znázornená závislosť lesku na type roztoku polyméru a papiera meraných pri všetkých troch uhloch. Zistilo sa, že najväčší lesk má roztok polyméru N vytlačený na ISO papier. Pri výtlačkoch na Whatmane boli lesky pre všetky laky približne rovnaké pri všetkých uhloch.

4.1.7 Škála lantanoidov

Ako ďalšie bolo zisťované ako sa mení intenzita signálu upkonverzného pigmentu vo výtlačku po pridaní rôzneho množstva oxidu kovu (La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} a Dy^{3+}). Na tento experiment bol použitý roztok polyméru F s 260 mg UCP frakcie pod $25\ \mu\text{m}$ a rôzne množstvo jednotlivých práškov oxidov kovov (30, 60, 90, 120 a 150 mg).



Obr. 38 Závislosť intenzity signálu UCP na hmotnostnom zlomku jednotlivých lantanoidov v sušine pre ISO papier



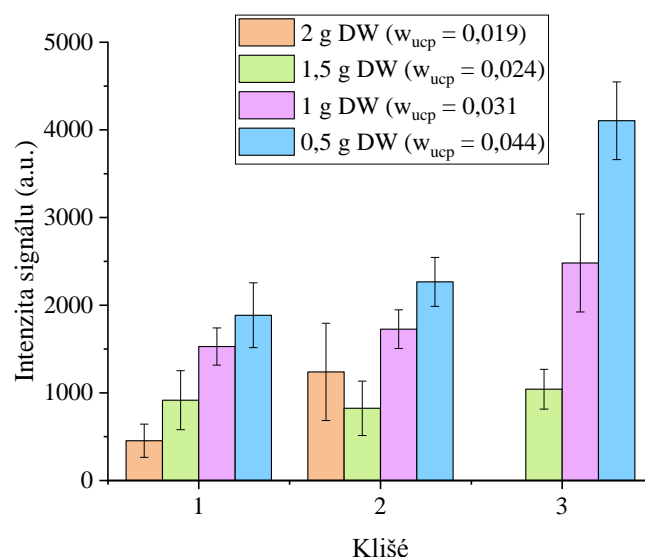
Obr. 39 Závislosť intenzity signálu UCP na hmotnostnom zlomku jednotlivých lantanoidov v sušine pre Whatman

Na **Obr. 38** a **Obr. 39** sú znázornené jednotlivé lantanoidy, ktoré zásadne neovplyvňujú intenzitu signálu ani na ISO papieri ani na Whatman.

4.2 Tampónová technika tlače

4.2.1 Kliše a množstvo downolu PM

Pre tampónovú techniku tlače boli použité vzorky, ktoré obsahovali roztok polyméru M, 260 mg UCP frakcie pod 25 μm . Bolo zisťované ako sa mení intenzita signálu v závislosti na množstve pridaného downolu PM a taktiež na type kliše a teda, ktoré kliše a množstvo downolu PM je najhodnejšie pre tampónovú tlač našej vzorky.

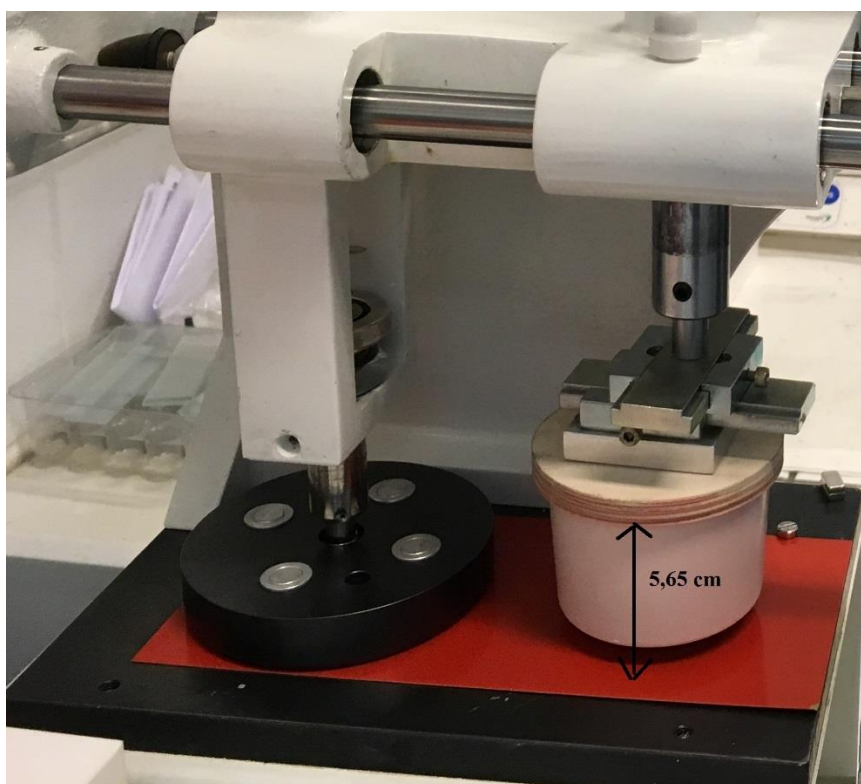


Obr. 40 Závislosť intenzity signálu UCP na type kliše a množstve pridaného downolu PM

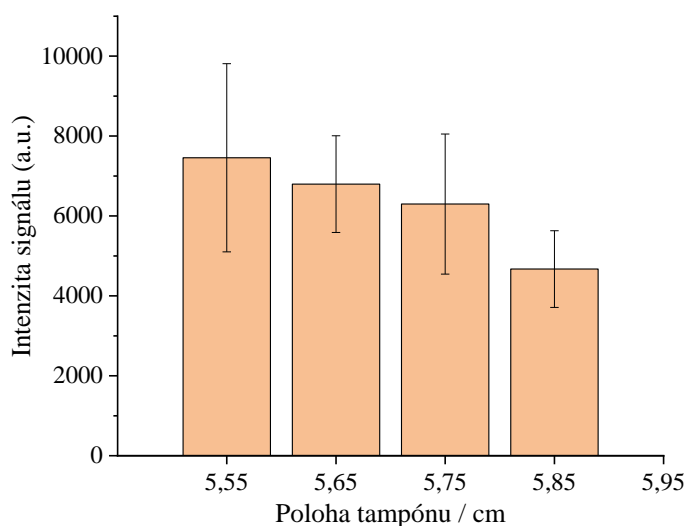
Z Obr. 40 vyplýva, že pre tlač je najvhodnejšie použitie fotopolymérneho kliše č. 3, ktoré je bez rastru a teda prenos upkoverzného pigmentu je najefektívnejší. Ďalej bolo zistené, že tlač na tampónovom stroji je najvhodnejšie pridaním 0,5 g dvanolu PM do 2 g vzorky. Ako si môžeme všimnúť, kliše č. 3 neosahuje vzorku s 2 g dvanolu PM, pretože vzorka už bola veľmi zriedená, vytekala z kliše a nebolo ju možné tlačiť.

4.2.2 Polohy tampónu

Na tento pokus bola použitá vzorka s 10 g roztoku polyméru M, 260 mg UCP frakcie pod $25\text{ }\mu\text{m}$ a 0,5 g dvanolu PM. Na tlač bolo použité sklenené kliše. Zisťovalo sa, či nám deformácia tampónu ovplyvňuje intenzitu signálu UCP vo výtlačku. Dotyková poloha tampónu bola 5,85 cm a postupne sa deformácia zvyšovala s krokom 0,1 cm.



Obr. 41 Meranie polohy tampónu

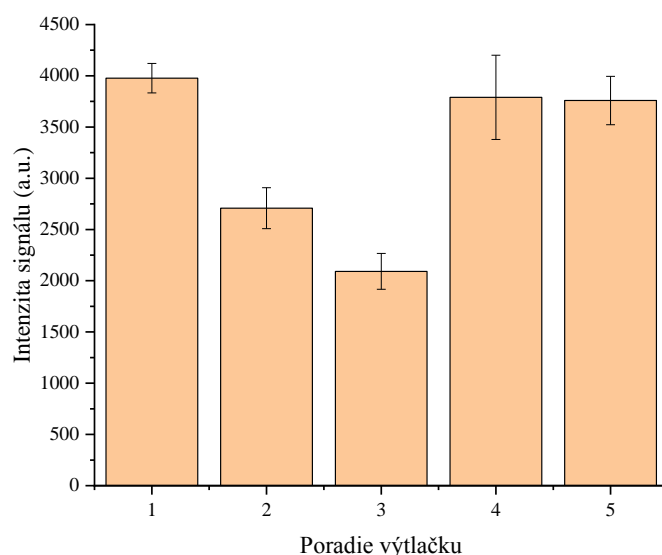


Obr. 42 Závislosť intenzity signálu na polohe tampónu

Na **Obr. 42** je znázornená závislosť intenzity signálu na polohe tampónu. Zistilo sa, že poloha tampónu má veľký vplyv na intenzitu signálu. Čím bola väčšia deformácia tampónu, tým bola vyššia aj intenzita signálu, no nevýhoda bola v tom, že sa nám zároveň zvyšovala aj smerodajná odchýlka. Z grafu vyplýva, že optimálna poloha pre tampón je 5,65 cm a teda deformácia tampónu oproti dotykovej polohe bola 0,2 cm.. Veľké odchýlky môžu byť spôsobené tým, že sklenené kliše č. 4 má raster.

4.2.3 Roztok polyméru F

Ako ďalšie sa zisťovalo, či pre tampónovú tlač je vhodný roztok polyméru F. Bol teda na tlač použitých 10 g roztoku polyméru F a 260 mg UCP frakcie pod 25 μm .

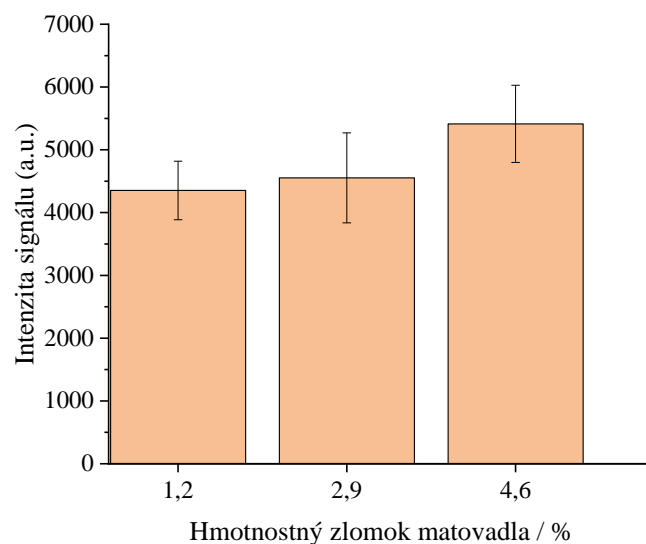


Obr. 43 Závislosť intenzity signálu UCP od poradia výtlačku pre roztok polyméru F

Z grafu vyplýva, že intenzity pri jednotlivých výtláčkoch veľmi kolíšu. Vzorka s roztokom polyméru F nie je vhodná pre tampónovú tlač s kliše č. 3, na ktorom sa tento pokus uskutočňoval.

4.2.4 Zmatnenie vzoriek

Zisťovalo sa, či sa mení intenzita signálu po pridaní matovadla. Na prípravu vzoriek bol použitý roztok polyméru M, 260 mg UCP frakcie pod 25 μm , 0,5 g downolu PM a pridávalo sa rôzne množstvo matovadla (0,04; 0,1 a 0,16 g). Tlač prebiehala na fotopolymérnom kliše č. 3.

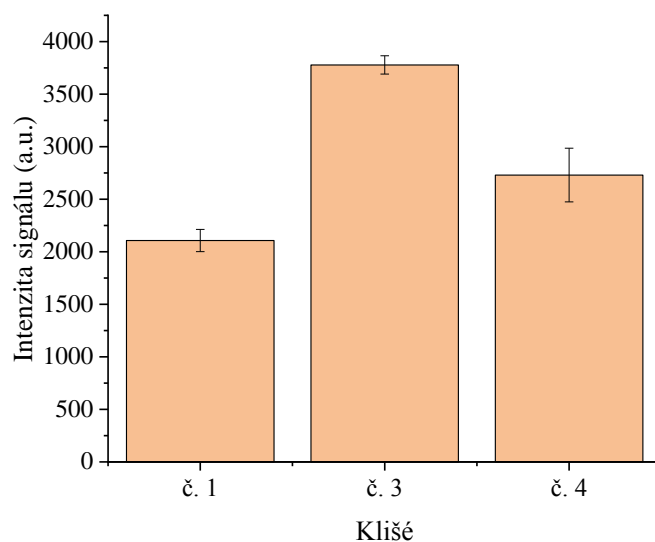


Obr. 44 Závislosť intenzity signálu UCP na hmotnostnom zlomku matovadla v sušine

Do vzoriek bolo pridaných 2%, 5% a 8% matovadla. Na **Obr. 44**, intenzita signálu sa po pridaní rôzneho množstva matovadla nemení, a teda matovadlo nemá vplyv na intenzitu signálu. Vytlačené vzorky boli po pridaní takého množstva matovadla síce matné, ale boli veľmi viditeľné aj voľným okom a preto bolo potrebné znížiť množstvo pridávaného matovadla a taktiež zistiť, či sa po pridaní matovadla znižuje lesk lakov, vid' 4.1.6.

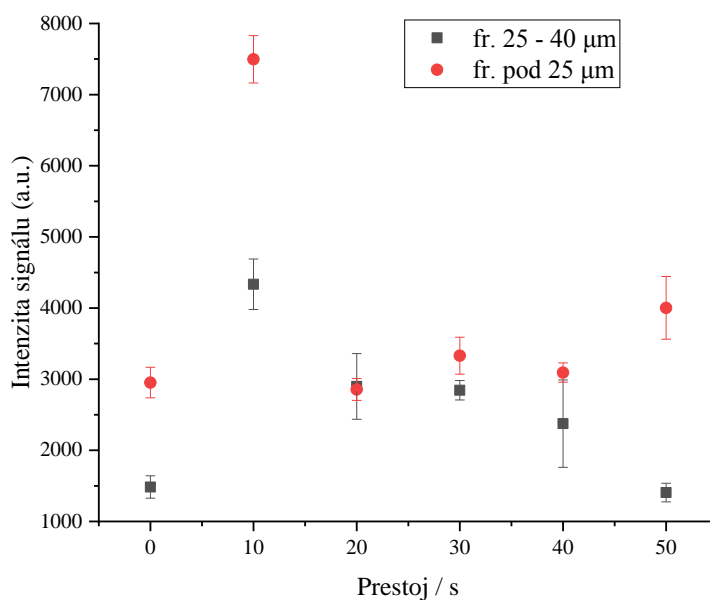
4.2.5 Porovnanie kliše a prestoja pri tlači

Pre upkonverzný prášok frakcie 25–40 μm sa zisťovalo optimálne kliše pre použitie pri tlači a taktiež sa porovnávali prestoje pri tlači pre obe frakcie, ktoré boli tlačené na fotopolymérnom kliše č. 1 a 3.

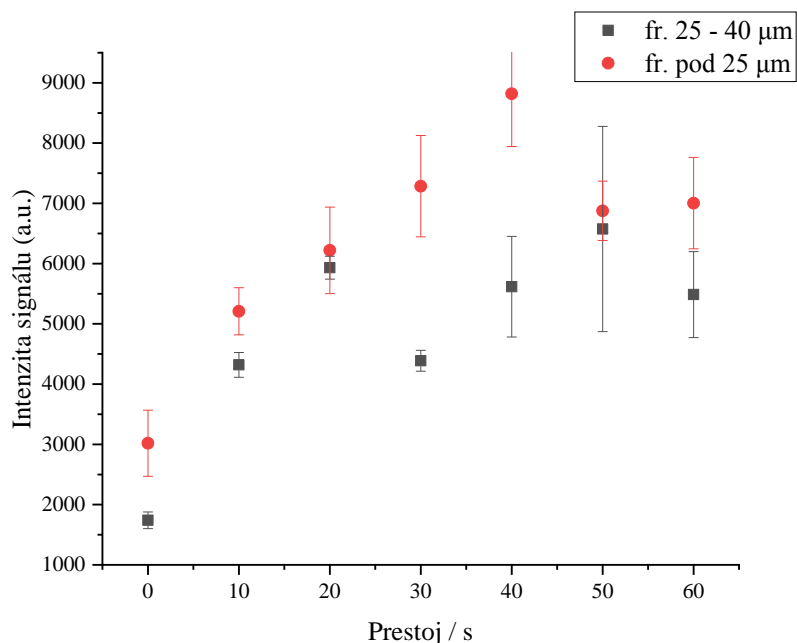


Obr. 45 Závislosť intenzity signálu na type fotopolymérneho klišé pre UCP frakcie 25–40 μm

Z **Obr. 45** vyplýva, že najvyššia intenzita signálu pre frakciu 25–40 μm bola pri tlači na fotopolymérnom klišé č. 3.



Obr. 46 Závislosť intenzity signálu na prestoji pri tlači pre obe frakcie UCP pre klišé č. 1

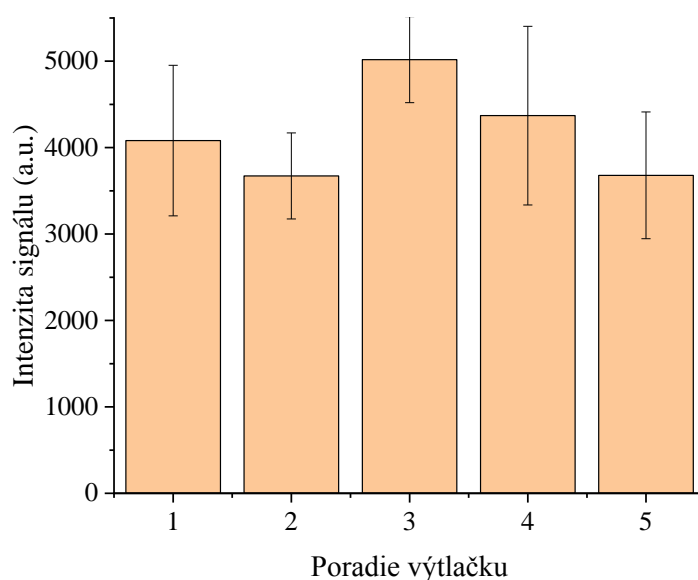


Obr. 47 Závislosť intenzity signálu na prestoji pri tlači pre obe frakcie UCP pre kliše č. 3

Ako si môžeme všimnúť, prestoj pri tlači má veľký vplyv na intenzitu signálu. Pre fotopolymérne kliše č. 1 nám intenzity signálov vychádzali vyššie pre UCP s frakciou pod 25 μm. Rovnako tomu bolo aj pre fotopolymérne kliše č. 3. Pre prvé kliše bol najlepší prestoj pri tlači 50 s a pre kliše č. 3 bol najlepší prestoj pri 40 s, kde intenzita signálu dosiahla vyše 8500 a.u. Z výsledkov vyplýva, že pre tampónovú tlač je najvhodnejší upkonverzný prášok frakcie pod 25 μm a použitie fotopolymérneho kliše č. 3 pri prestoji tlače 40 s.

4.2.6 Zmes UCNP s ESS

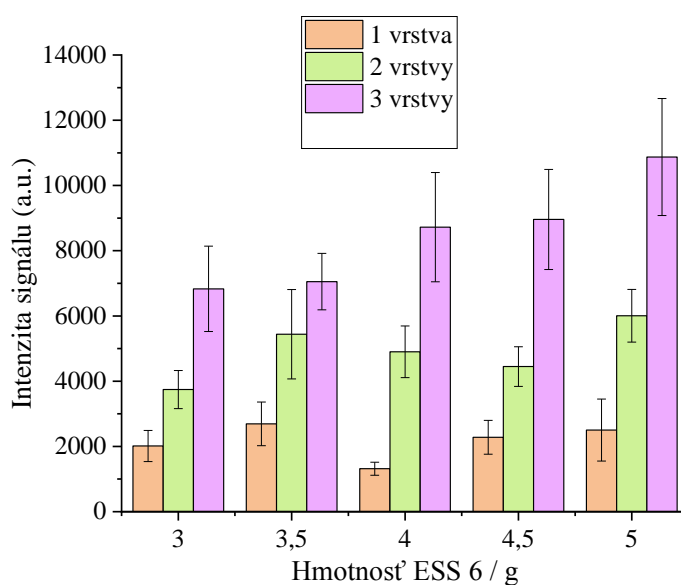
Ďalšími z experimentov boli vzorky, ktoré obsahovali nie len upkonverzný pigment, ale aj ekvisignálnu zmes. Študovalo sa, či má ekvisignálna zmes vplyv na intenzitu signálu UCP vo vzorke. Štúdium prebiehalo na základe literárnej rešerše, kde po pridaní niektorých lantanoidov sa signál zvyšoval. Na tieto experimenty sa používal najprv roztok polyméru M s 260 mg UCP frakcie pod 25 μm, 2 g ESS 3 a 0,5 g dewanolu PM. Na tlač bolo použité fotopolymérne kliše č. 3.



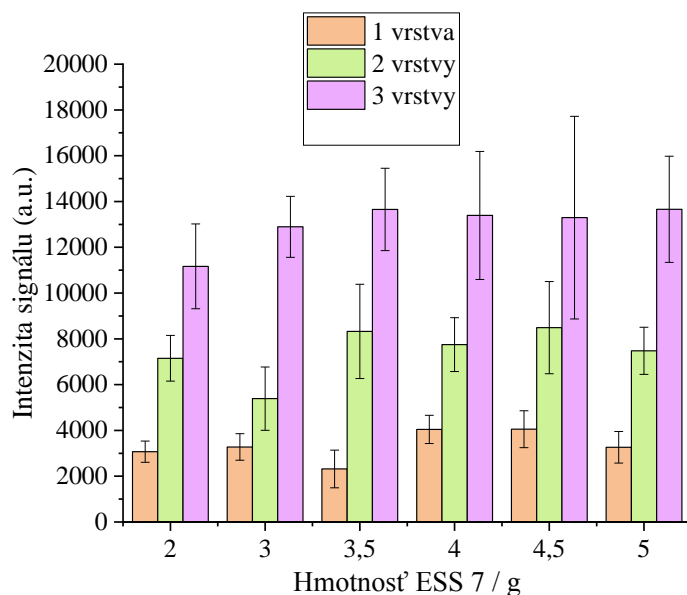
Obr. 48 Závislosť intenzity signálu na poradí výtlačku pre zmes UCP s ESS 3

Na **Obr. 48** je znázornená závislosť intenzity signálu na poradí výtlačku. Zistilo sa, že intenzity dosť kolíšu, čo môže byť spôsobené práve už spomínaným ovplyvňovaním zložiek navzájom a taktiež nedokonalým prenosom UCP pri tlači.

Ako ďalšie bol použitý roztok polyméru F, 260 mg UCP frakcie pod 25 μm , 0,5 g dowanolu PM a rôzne množstvo ESS 6, ESS 7 a ESS 8 (2; 3; 3,5; 4; 4,5 a 5 g). Pomocou tampónovej tlače a fotopolymérneho kliše č. 4 boli tlačené na tampónovom stroji 1, 2 a 3 vrstvy na ISO papier a skúmaný vplyv pridania ekvisignálnej zmesi na intenzitu signálu UCP.



Obr. 49 Závislosť intenzity signálu UCP na hmotnosti ESS 6 pre jednotlivé vrstvy



Obr. 50 Závislosť intenzita signálu UCP na hmotnosti ESS 7 pre jednotlivé vrstvy

Na základe výsledkov sa zistilo, že čím väčšie množstvo ESS bolo pridané, tým bola aj intenzita signálu vyššia. Ako ďalšie sa zistilo, že vrstvy taktiež ovplyvňujú signál a čím viac je vrstiev, tým je signál vyšší. Ako si môžeme všimnúť na **Obr. 49** a **Obr. 50**, pri 3. vrstve je signál síce najvyšší, no zvýšili sa nám aj smerodajné odchýlky. Pre tlač na oceľovom klišé č. 4 s ESS 6 a ESS 7 je najlepšia tlač s 5 g ESS 6 a ESS 7 pri tlači 2vrstiev.

5 ZÁVER

Cieľom práce bolo pripraviť testovaciu formuláciu s upkonverzným pigmentom pre sieťotlačovú a tampónovú techniku tlače, preštudovať intenzitu fluorescencie z tlačných plôch, optimalizovať množstvo upkonverzného pigmentu a pripraviť tlačové značky k vizualizácii iného chemického kódu identifikovateľného prístrojovou technikou.

Ako prvé bolo študované optimálne množstvo upkonverzného pigmentu na základe vizuálneho testu a taktiež najvhodnejší roztok polyméru pre obe tlačové techniky. Zistilo sa, že najvhodnejším hmotnostným zložením UCP v sušine je 7,8% pre roztok polyméru M a 8,4% pre roztok polyméru F a najlepšou frakciou UCP sú častice o rozmeroch pod 25 μm .. Zo všetkých použitých roztokov polymérov bol pre sieťotlačovú techniku tlače najvhodnejší roztok polyméru M a pre tampónovú techniku tlače roztok polyméru F.

Ďalšie skúmanie sa zaoberalo vplyvom jednotlivých komponentov a udržateľnosťou v tlači. Na fluorescenciu nemala vplyv opakovaná tlač, ale do značnej miery ju ovplyvňoval počet vytlačených vrstiev, kde postupne signál narastal s rastúcim počtom vrstiev až po určitý počet vrstiev, kde sa signál ustálil, pretože UCP už boli tlmené pojivom.

Zistilo sa, že intenzita signálu je závislá na type použitého fotopolymérneho klišé, polohe tampónu a prestoji pri tlači. Pre jednotlivé výtlačky je optimálny prestoj pri tlači 40 s a deformácia tampónu oproti dotykovej polohe o 0,2 cm. Intenzita nie je závislá na pridaní jednotlivých oxidov lantanoidov, no je značne závislá na pridaní rôzneho množstva ekvisignálnej zmesi. Na základe výsledkov po pridaní ekvisignálnej zmesi je potrebné zvýšiť množstvo upkonverzného pigmentu na viac ako 8 hm.% pre lepšiu viditeľnosť fluorescencie a tak zlepšenie vizuálnej identifikovateľnosti iného chemického kódu.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] ZHANG, Chao, Lingdong SUN, Yawen ZHANG a Chunhua YAN. Rare earth upconversion nanophosphors: synthesis, functionalization and application as biolabels and energy transfer donors. *Journal of Rare Earths* [online]. 2010, **28**(6), 807-819 [cit. 2019-02-12]. DOI: 10.1016/S1002-0721(09)60206-4. ISSN 10020721. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072109602064>
- [2] Bloembergen N. Solid state infrared quantum counters. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **2**: 84.
- [3] MÉNDEZ-RAMOS, J., P. ACOSTA-MORA, J. C. RUIZ-MORALES, T. HERNÁNDEZ, M. E. BORGES a P. ESPARZA. Turning into the blue: materials for enhancing TiO₂ photocatalysis by up-conversion photonics. *RSC Advances* [online]. 2013, **3**(45) [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1039/c3ra44342f. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra44342f>
- [4] CHAN, Emory M. Combinatorial approaches for developing upconverting nanomaterials: high-throughput screening, modeling, and applications. *Chemical Society Reviews* [online]. 2015, **44**(6), 1653-1679 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1039/C4CS00205A. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00205A>
- [5] ZHOU, Jing, Qian LIU, Wei FENG, Yun SUN a Fuyou LI. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2014, **115**(1), 395-465 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1021/cr400478f. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr400478f>
- [6] HWANG, Bor-Chyuan, Shibin JIANG, Tao LUO, Jason WATSON, Gino SORBELLO a Nasser PEYGHAMBARIAN. Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er³⁺- and Yb³⁺-Er³⁺-doped phosphate glasses. *Journal of the Optical Society of America B* [online]. 2000, **17**(5) [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1364/JOSAB.17.000833. ISSN 0740-3224. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josab-17-5-833>
- [7] JOUBERT, Marie-France. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. *Optical Materials* [online]. 1999, **11**(2-3), 181-203 [cit. 2019-02-21]. DOI: 10.1016/S0925-3467(98)00043-3. ISSN 09253467. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346798000433>
- [8] YANG, Weifeng, Xiyang LI, Dongzhi CHI, Hongjie ZHANG a Xiaogang LIU. Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics and photocatalysis. *Nanotechnology* [online]. 2014, **25**(48) [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1088/0957-4484/25/48/482001. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/25/i=48/a=482001?key=crossref.836dfdae44b08ff5349d97c0e6906d3a>
- [9] LIN, Min, Ying ZHAO, ShuQi WANG, et al. Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications. *Biotechnology Advances* [online]. 2012, **30**(6), 1551-1561 [cit. 2019-02-

- 26]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2012.04.009. ISSN 07349750. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975012000857>
- [10] WANG, Meng, Gopal ABBINENI, April CLEVINGER, Chuanbin MAO a Shukun XU. Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* [online]. 2011, **7**(6), 710-729 [cit. 2019-02-27]. DOI: 10.1016/j.nano.2011.02.013. ISSN 15499634. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1549963411000979>
- [11] JOHNSON, Noah J. J., Neralagatta M. SANGEETHA, John-Christopher BOYER a Frank C. J. M. VAN VEGGEL. Facile ligand-exchange with polyvinylpyrrolidone and subsequent silica coating of hydrophobic upconverting β -NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles. *Nanoscale* [online]. 2010, **2**(5) [cit. 2019-02-27]. DOI: 10.1039/b9nr00379g. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b9nr00379g>
- [12] LI, Zhengquan, Yong ZHANG a Shan JIANG. Multicolor Core/Shell-Structured Upconversion Fluorescent Nanoparticles. *Advanced Materials* [online]. 2008, **20**(24), 4765-4769 [cit. 2019-02-27]. DOI: 10.1002/adma.200801056. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200801056>
- [13] LI, Shanfeng, Min ZHANG, Yang PENG, Qingyu ZHANG a Mingshan ZHAO. Rate equation model analysis on the infrared and upconversion emission of Er/Yb co-doped borate-silicate glass. *Journal of Rare Earths* [online]. 2010, **28**(2), 237-242 [cit. 2019-02-26]. DOI: 10.1016/S1002-0721(09)60087-9. ISSN 10020721. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072109600879>
- [14] AUZEL, François. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(1), 139-174 [cit. 2019-03-04]. DOI: 10.1021/cr020357g. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr020357g>
- [15] BAGHERI, Ali, Hamidreza ARANDIYAN, Cyrille BOYER a May LIM. Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles: Emerging Intelligent Light-Activated Drug Delivery Systems. *Advanced Science* [online]. 2016, **3**(7) [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1002/advs.201500437. ISSN 21983844. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/advs.201500437>
- [16] WEN, Shihui, Jiajia ZHOU, Kezhi ZHENG, Artur BEDNARKIEWICZ, Xiaogang LIU a Dayong JIN. Advances in highly doped upconversion nanoparticles. *Nature Communications* [online]. 2018, **9**(1) [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1038/s41467-018-04813-5. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41467-018-04813-5>
- [17] BETTINELLI, Marco, Luís CARLOS a Xiaogang LIU. Lanthanide-doped upconversion nanoparticles. *Physics Today* [online]. 2015, **68**(9), 38-44 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1063/PT.3.2913. ISSN 0031-9228. Dostupné z: <http://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/PT.3.2913>

- [18] SUN, Lining, Ruoyan WEI, Jing FENG a Hongjie ZHANG. Tailored lanthanide-doped upconversion nanoparticles and their promising bioapplication prospects. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2018, **364**, 10-32 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.03.007. ISSN 00108545. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854517306173>
- [19] ZHOU, Jing, Qian LIU, Wei FENG, Yun SUN a Fuyou LI. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2014, **115**(1), 395-465 [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1021/cr400478f. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr400478f>
- [20] YANG, Weifeng, Xiyan LI, Dongzhi CHI, Hongjie ZHANG a Xiaogang LIU. Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics and photocatalysis. *Nanotechnology* [online]. 2014, **25**(48) [cit. 2019-03-13]. DOI: 10.1088/0957-4484/25/48/482001. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/25/i=48/a=482001?key=crossref.836dfdae44b08ff5349d97c0e6906d3a>
- [21] MERUGA, Jeevan M, William M CROSS, P STANLEY MAY, QuocAnh LUU, Grant A CRAWFORD a Jon J KELLAR. Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks. *Nanotechnology* [online]. 2012, **23**(39) [cit. 2019-03-14]. DOI: 10.1088/0957-4484/23/39/395201. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=39/a=395201?key=crossref.c1654c8905c3322a28e1f2f6c5905959>
- [22] WANG, Miao, Binh DUONG, Hicham FENNIRI a Ming SU. Nanomaterial-based barcodes. *Nanoscale* [online]. 2015, **7**(26), 11240-11247 [cit. 2019-03-14]. DOI: 10.1039/C5NR01948F. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR01948F>
- [23] KIPPHAN, Helmut. *Handbook of print media: technologies and production methods*. 2001. New York: Springer, 2001. ISBN 3-540-67326-1.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

Skratka	Vysvetlenie skratky
ESA	absorpcia excitovaného stavu
E_1	základný stav
E_2	metastabilný stav
E_3	superexcitovaný stav
ETU	upkonverzný prenos energie
TTA	triplet-tripletová anihilácia
PA	lavína fotónov
GSA	rezonančný stav absorpcie
UCP	upkonverzné častice
AON	aplikácia pre optické siete
EDWA	erbiom dopované vlnové zosilovače
Ln– dopovaných	lantanoidmi dopovaných
OA	kyselina olejová
OM	oleylamín
ODE	oktadecén
PVP	polyvinylpyrolidón
TEOS	tetraetoxysilán
LBL	vrstva po vrstve
PAA	kyselina polyakrylová
PEG	polyetylénglykol
MBE	epitaxia molekulárního lúča
ESS	ekvisignálna zmes
N_E	koncentrácia Er^{3+} iónov